

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. P. D'E. WYLDE

M. A. (CANTAB.)

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

ATTACHÉ DE RECHERCHES

1^{RE} THÈSE : ÉTUDES CINÉTIQUES
 DES OUVERTURES DES ÉPOXYDES 1,2

2^E THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues, le 14 novembre 1959, devant la Commission d'examen

MM. M. MOUSSÉRON, *Président.*

J. JULLIEN

C. CHALIN,

} *Examineurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1959

Etudes cinétiques
des ouvertures des époxydes 1,2



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548326_0060

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. P. D'E. WYLDE

M. A. (CANTAB.)

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

ATTACHÉ DE RECHERCHES

ÉTUDES CINÉTIQUES

1^{RE} THÈSE : DES OUVERTURES DES ÉPOXYDES 1,2

2^E THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues, le 14 novembre 1959, devant la Commission d'examen

MM. M. MOUSSERON, *Président.*

J. JULLIEN

C. CHALIN,

} *Examineurs*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1959

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ... P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

Professeurs honoraires ... R. JACQUES, J. PAVILLARD,
M. CASTERAS, E. CARRIÈRE,
E. TURRIÈRE, J. SOULA, G. DENIZOT.

Professeurs titulaires M. MOUSSERON, Chimie Organique.
L. EMBERGER, Botanique.
C. BOUHET, Physique.
P. CHATELAIN, Minéralogie et Cristallographie.
Mlle O. TUZET, Zoologie et Biologie animale.
Mlle G. CAUQUIL, Chimie Organique.
J. GRANIER, Physique.
J.-L. TROCHAIN, Botanique Coloniale.
G. COUCHET, Mécanique Supérieure.
J. SALVINIEN, Chimie Physique.
J.-P. KAHANE, Mathématiques pures.
Mlle A.-M. VERGNOUX, Physique.
J. AVIAS, Géologie.
P. SILBER, Chimie Minérale.

Professeurs sans chaire ... P. DIVE, Mathématiques.
P. VIELES, Chimie.
J. MOTTE, Biologie Végétale.
J. RABINOVITCH, Physique.
J. J. MOREAU, Mathématiques.

Maîtres de Conférences ... E. KAHANE, Chimie Biologie.
R. JACQUIER, Chimie.
R. JOUTY, Physique.
B. CHARLES, Mathématiques.
R. NOZERAN, Botanique.
R. LAFONT, Physique.
C. CHALIN, Physique.
J. JULLIEN, Chimie.
A. CASADEVAL, Chimie.
Y. ASSENMACHER, Physiologie.
J. FALGUEIRETTES, Minéralogie.
J. REMY, Géologie.
C. ROUMIEU, Mathématiques.
Mlle RENAUDIE, Mathématiques.
PERETTI, Physique.
L. EUZET, Zoologie.
MATTAUER, Géologie.
P. CAILLON, Physique.
M. LEFRANC, Mathématiques.

Secrétaire honoraire J. DUBOIS.

Secrétaire N...

A MA FEMME

A MA MÈRE

A TOUS LES MIENS

A MES MAÎTRES

MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Membre Correspondant de l'Académie des Sciences

MONSIEUR LE PROFESSEUR JULLIEN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHALIN

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences



AVANT - P R O P O S

Monsieur le Professeur MOUSSERON m'a fait l'honneur de m'accepter parmi ses élèves et c'est grâce à lui que ce travail a pu être effectué.

Son dynamisme et son sens de l'efficacité, son enthousiasme contagieux sont pour moi un exemple. Que cette thèse soit le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur JULLIEN m'a judicieusement orienté vers ce travail et l'a suivi au cours de sa réalisation avec l'esprit constructif et critique que tous ses élèves savent apprécier en lui. Son imagination créatrice et la clarté de sa dialectique, sa probité autant personnelle que professionnelle m'ont profondément influencé et je désire lui exprimer non seulement ma reconnaissance pour les idées exposées ici, souvent élaborées ensemble, mais, ce qui est plus important pour moi, mon amitié.

Je remercie Monsieur le Professeur CHALIN pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir juger ce travail et pour les conseils utiles qu'il m'a donnés pour la réalisation de ma deuxième thèse.

Mes camarades, et en particulier mon ami Hubert BODOT ont contribué à faciliter ce travail par l'atmosphère de camaraderie qu'ils ont su faire régner dans le Laboratoire.

Ma reconnaissance va vers le Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a accepté comme Stagiaire et ensuite comme Attaché de Recherches. Sans son concours il m'était impossible de mener à bien ce travail.

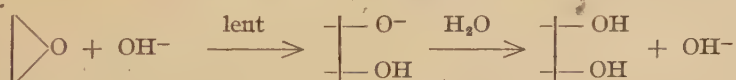
Mes remerciements vont enfin à la Direction et au personnel de l'Imprimerie de la Charité pour leur patience méticuleuse dans l'impression, souvent délicate de cette Thèse.

INTRODUCTION

ÉTAT DE LA QUESTION

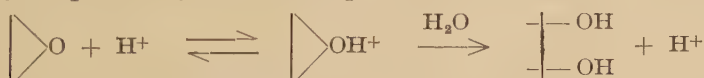
Les réactions d'ouverture des époxydes 1,2 peuvent être considérées comme des réactions de substitution sur un carbone saturé : INGOLD dans « Structure and Mechanism in Organic Chemistry » [1] les traite ainsi et fait une mise au point de nos connaissances sur ces réactions. Il fait remarquer que les époxydes s'hydratent en solution par trois réactions cinétiquement distinctes qui feraient intervenir quatre mécanismes.

Il distingue notamment les conditions de catalyse basique et celles de catalyse acide. La réaction d'hydratation, catalysée par l'ion hydroxyle, est certainement une substitution S_N2 sur l'époxyde base :



D'autre part les ions alkoxydes attaquent préférentiellement le carbone primaire des époxydes dissymétriques substitués. L'accord de ce résultat avec l'ordre de réactivité des carbones substitués, primaire > secondaire > tertiaire pour les déplacements S_N2 confirme que le même mécanisme intervient dans ces substitutions époxydiques.

La réaction d'hydratation catalysée par l'ion hydrogène se fait avec des vitesses élevées et pourrait utiliser deux mécanismes : soit une attaque bimoléculaire par le solvant sur l'acide conjugué de l'époxyde qui est symbolisée S_N2Ac ,



soit ouverture monomoléculaire lente de l'acide conjugué pour donner un carbonium qui fixe ensuite rapidement le nucléophile :



Une indication en faveur de ce mécanisme est donnée par le changement d'orientation qui se produit en passant des conditions basiques aux conditions acides pour l'alcoolyse de l'oxyde de propylène [2].

INGOLD conclut qu'il existe des indications pour l'existence des deux mécanismes dans les ouvertures d'époxydes, mais que les données sont assez fragmentaires.

Depuis la mise au point d'INGOLD, d'autres travaux ont été publiés. A. PEYRON [3] et J. JULLIEN et PEYRON [4] ont étudié les réactions d'hydratation acido-catalysées des époxydes et ont apporté une nouvelle méthode de dosage plus sûre et plus précise que celle utilisée auparavant.

L'ouverture du pont époxydique par la soude a été constatée par LICHTENSTEIN et TWIGG [5] et la formation exclusive de diol trans a été mise en évidence par LEMIEUX [6].

STEWART et VAN DER WERF [7] étudient l'ouverture de l'oxyde de propylène par les acides halogénés ; ils concluent que les attaques sur le carbone primaire et le carbone secondaire interviennent toutes deux notablement et suivant le même ordre de réaction.

S'intéressant à des réactions baso-catalysées, VAN DER WERFF et FUCHS [8] et FELDSTEIN et VAN DER WERFF [9], en utilisant d'ailleurs les idées de SWAIN et LANGSDORFF [10] sur les déplacements concertés dans les substitutions, étudient la direction d'ouverture par le borohydrure de Lithium des oxydes de styrène p-substitués. Pour l'oxyde de styrène lui-même ils trouvent 26 % d'attaque au carbone secondaire ; les dérivés p-substitués donnent eux aussi des attaques au carbone secondaire. Au contraire l'époxy-1,2-butane donne 0 % en cette position. Les auteurs se basent sur la suggestion de SWAIN concernant les déplacements concertés pour interpréter leurs résultats. Il s'agit d'une application des facteurs de réactivité de HAMMETT. L'argumentation qu'ils avancent a certainement une grande valeur, mais on peut se demander si le choix d'un nucléophile aussi compliqué n'obscurcit pas les choses. La même remarque pourrait s'appliquer au mémoire de FELDSTEIN et VAN DER WERFF [9] concernant l'action de l'hydrure d'Aluminium Lithium sur les oxydes de stilbène p-substitués.

Parmi les dernières, les publications les plus importantes sur la réactivité des époxydes sont celles de F. A. LONG et collaborateurs. La première, de LONG et PRITCHARD [11], concerne l'hydrolyse des époxydes substitués dans des solutions de H_2O^{18} . Ces auteurs hydrolysent les époxydes par les trois réactions distinctes, catalyse par OH^- , hydrolyse neutre indépendante du pH, et catalyse acide. Les glycols obtenus sont analysés au spectromètre de masse. En utilisant cette méthode ils montrent, en particulier que pour l'oxyde d'isobutylène, en catalyse basique, par OH^- , l'ion attaque unique-

ment le carbone primaire ; par catalyse acide l'eau se fixe uniquement sur le carbone tertiaire. Pour l'hydratation neutre ils obtiennent un mélange des deux. Pour l'oxyde de propylène, en catalyse acide, la fixation d'eau est prédominante sur le carbone secondaire. LONG rappelle que la fixation d'acide chlorhydrique sur l'oxyde d'isobutylène donne les deux chlorhydrines dans des proportions à peu près égales.

Les résultats de ces auteurs peuvent être considérés comme les premiers à avoir une signification précise ; l'orientation est bien établie et il n'y a pas d'ambiguïté sur l'agent nucléophile, ni sur les conditions de solvant et d'agent électrophile.

Dans un deuxième mémoire les mêmes auteurs [12] ont étudié les cinétiques d'hydratation acido-catalysée dans des solutions d'acides forts, la molarité allant jusqu'à 3,5. Les produits de l'hydrolyse étaient les glycols uniquement (pas de produits carbonylés), ce qui est confirmé par ailleurs par HARVEY, RIGGS et STIMSON [13]. Le fait que la constante de vitesse est une fonction linéaire de la fonction d'acidité de Hammett, H_0 est en accord suivant les auteurs avec un mécanisme monomoléculaire. D'autres résultats expérimentaux sont, toujours d'après les auteurs, en accord avec ce mécanisme :

a) la vitesse d'hydratation acido-catalysée est augmentée par des groupements donneurs d'électrons ; b) les vitesses relatives des réactions acido-catalysées, baso-catalysées et neutres sont :

$$k_{H^+} : k_{OH^-} : k_w = 5.10^8 : 5.10^3 : 1$$

La considération des activités nucléophiles relatives à OH^- et H_2O rendent improbable l'interprétation selon laquelle la réaction acido-catalysée se ferait par attaque Sn_2 sur l'acide conjugué de l'époxyde.

Nous présenterons sur ce qui précède les remarques suivantes : les résultats d'orientation, très nettement exposés dans le premier mémoire ne constituent qu'une indication de mécanisme et non pas une preuve. Il en est de même des résultats du second papier ; en effet, les auteurs établissent bien une relation linéaire entre la vitesse d'hydratation et la fonction d'acidité de Hammett, mais leur conclusion que ceci implique un mécanisme monomoléculaire est basée sur l'égalité du rapport coefficient d'activité de l'époxyde sur coefficient d'activité du complexe activé pour l'état de transition pour une réaction Sn_1Ac , et du rapport coefficient d'activité de la base sur coefficient de son acide conjugué, de l'indicateur coloré qui sert à déterminer la fonction d'acidité de Hammett."

Le troisième mémoire [14] des mêmes auteurs concerne les hydratations dans l'eau lourde, ou oxyde de deutérium. Ils trouvent, pour l'hydratation acidocatalysée une accélération de deux environ,

en passant de l'eau à l'eau lourde. Ils interprètent ce résultat comme une indication en faveur d'un mécanisme unimoléculaire pour les raisons suivantes :

a) D'après des études concernant les équilibres, on sait que les acides ont une constante de dissociation plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau, et ceci dans un rapport 2.

b) Les réactions étant connues pour être bimoléculaires ont une vitesse plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau. Donc, les époxydes, en hydratation acido-catalysée évoluent selon un mécanisme unimoléculaire, puisque cette ouverture ne serait pas influencée par l'effet isotopique étant donné qu'aucune liaison C-D n'est touchée. (Le facteur 2 ne portant que sur la constante d'équilibre.)

A notre avis, ces expériences démontrent avec *certitude* que l'étape déterminante de la vitesse est une réaction de l'acide conjugué (et non le transfert du proton à la base époxyde) (ceci est déjà énorme) ; elles ne font que *suggérer* et ne rendent pas obligatoire un mécanisme de passage par un ion carbonium.

Enfin, J. BREWSTER [15], s'intéressant aux réactions d'hydratation acido-catalysée, montre qu'il y a rétention de configuration pour les oxydes de stilbène, tandis qu'en réaction basocatalysée il y a inversion. Ils notent que les époxydes secondaires non phénylés donnent une inversion nette. Il paraîtrait que les oxydes de stilbène fixent l'acide chlorhydrique avec inversion de configuration, mais ce dernier point n'est pas encore complètement élucidé.

Il y a rétention partielle aussi dans le méthyl-1-phényl-2-époxyéthane. Aucune étude cinétique n'ayant été faite pour ces produits, nous ne pouvons encore conclure.

D'après les derniers travaux de H. BODOT et E. DIEUZEIDE, l'oxyde de styrolène fixe l'acide chlorhydrique en position secondaire uniquement.

En résumé, il apparaît après cette revue, que les résultats acquis dans les réactions baso-catalysées correspondent à un mécanisme simple, susceptible d'interprétation également simple ; au contraire dans les réactions acido-catalysées, les mécanismes ne sont pas dégagés et par conséquent les influences structurales ne sont pas utilement discutables. Il en résulte en particulier la nécessité d'étudier séparément les réactions baso-catalysées et acido-catalysées. Les premières correspondent à une attaque directe sur l'époxyde base de réactifs nucléophiles tels que OH^- suivant un mécanisme simple, clair, susceptible de permettre l'analyse des influences structurales. Les secondes, les réactions catalysées ou favorisées par les acides, posent des problèmes de mécanisme qu'il faudra éclaircir avant d'aborder la question des influences de structure.

CHAPITRE I

HYDRATATION CATALYSÉE PAR L'ION HYDROXYLE

L'intérêt de l'étude de l'hydratation catalysée par la soude, qui vient d'être dégagée, nous a conduit à réaliser des mesures cinétiques pour une série d'époxydes aliphatiques et alicycliques de structure progressivement variée (substitution progressive des carbones oxygénés). La bibliographie ne nous a, en effet, donné aucune indication systématique sur les influences structurales dans cette réaction.

Le schéma réactionnel sur lequel tout le monde est d'accord, correspond à un état de transition tel que les concentrations des réactifs impliqués sont connues.



La constante de vitesse mesurée sera donc une constante cinétique pure * ; nous pouvons, par conséquent, nous adresser à cette réaction pour estimer la réactivité des époxydes engagés dans une réaction d'ouverture bimoléculaire.

Il nous paraît du plus grand intérêt de comparer les vitesses d'hydratation entre elles et d'examiner si les interprétations des influences structurales établies par INGOLD et son école pour les substitutions dans les dérivés halogénés (c'est-à-dire mettant en œuvre une liaison C - X) se retrouvent pour les époxydes (qui mettent en œuvre

* Cf. remarque, p. 24.

une liaison C-O). En effet, les époxydes sont parmi les seuls dérivés oxygénés simples qui permettent l'étude de cette liaison. D'autres dérivés oxygénés, par exemple les alcools ne permettent pas le déplacement du groupement neutre —OH ou —OR ; il n'y a réaction appréciable qu'à partir de l'acide conjugué (réf. 1, p. 341).

Méthodes cinétiques

Selon le schéma ci-dessus, la constante de vitesse expérimentale est du premier ordre, étant donné que l'ion hydroxyle est régénéré dans le processus et que sa concentration reste constante au cours de la réaction. (Nous l'avons vérifié par dosage de la soude en fin de réaction.)

L'équation pour la disparition de l'époxyde est

$$\frac{de}{dt} = k_{OH^-} [OH^-] [e] \quad e = \text{concentration en époxyde.}$$

Nous mesurons donc une constante expérimentale du premier ordre.

L'équation différentielle a pour solution :

$$-2,303 \log_{10} e = k_{exp} t + cte$$

En mesurant la concentration en époxyde au cours du temps nous devons obtenir une droite en portant le $\log_{10}$ de cette concentration en fonction du temps ; la pente de la droite est $k_{exp} \times 2,303$.

La concentration en époxyde a été suivie par le dosage direct de la fonction pour certains produits, et par dilatométrie pour d'autres. En suivant l'évolution de la réaction par dosage, nous avons utilisé la technique du tube scellé et la méthode de dosage mise au point par JULIEN et PEYRON [4] (voir partie expérimentale, p. 50). La technique dilatométrique, utilisée pour une partie des mesures, a l'avantage de nécessiter la mise en œuvre de moins de produit, et donne des résultats plus précis ; il y a cependant l'inconvénient de ne pas doser directement la fonction. Le tableau suivant montre une comparaison des résultats entre dosage et dilatométrie pour certains produits.

La dilatométrie a été fréquemment employée pour des mesures de vitesses de réaction, en particulier par BRONSTED et GUGGENHEIM [16], BRONSTED, KILPATRICK et KILPATRICK [17], LONG et PURCHASE [18], PRITCHARD et LONG [11, 12], qui l'ont utilisée dans leurs études sur les époxydes. Nous avons effectué le calcul de la constante de vitesse soit de la manière classique [19], soit par la méthode de GUGGENHEIM [20]. Nous donnons dans la partie expérimentale une revue des principes physiques qui rendent cette méthode si utile.

RÉSULTATS COMPARÉS ENTRE CINÉTIQUES
SUIVIES PAR DOSAGE ET PAR DILATOMÉTRIE

Hydratation baso-catalysée Méthyl-2 époxy-1,2 propane

Solvant : H₂O/EtOH « 50 » Température : 60° C

	[OH ⁻] mol/lit	k _{exp} · 10 ⁻⁴ min ⁻¹	k _{OH⁻} × 10 ² min ⁻¹ mol ⁻¹ lit
Par dosage :	0,01	4,33	4,13
	0,02	8,60	4,20
	0,05	19,6	3,88
Par dilatométrie :	0,25	102,3	4,08

Résultats

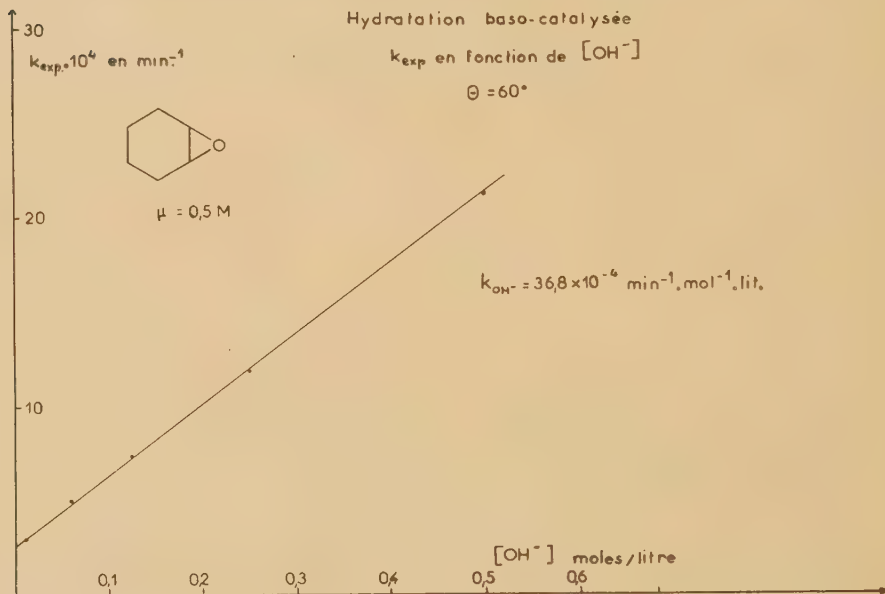
Nos résultats obtenus pour l'hydratation par la soude font ressortir que la constante de vitesse expérimentale est une fonction linéaire de la concentration en ion hydroxyle mais n'est pas nulle pour une concentration zéro en soude. Ceci ressort nettement pour l'exemple que nous donnons pour l'époxycyclohexane : dans ce dernier cas nous estimons d'une façon assez précise, par extrapolation, la valeur de k_n , qui correspond à la réaction neutre, et que BELL [21] appelle réaction « spontanée » pour souligner qu'il s'agit d'une hydratation ni acido-, ni baso-catalysée. Pour les époxydes comportant un carbone primaire la réaction catalysée est trop rapide par rapport à la réaction neutre pour permettre d'estimer cette dernière par extrapolation d'une manière précise ; on peut tout au plus en donner une limite supérieure. BRONSTED, KILKPATRICK et KILKPATRICK [17] avaient déjà signalé qu'il existe une hydratation spontanée par le solvant et indépendante du pH. Nous ne connaissons pas encore le mécanisme exact de cette réaction ; mais, quel qu'il soit, elle doit se comporter cinétiquement comme une réaction du premier ordre.

Sous une autre forme nous dirons que ces hydratations font partie du groupe de réactions catalysées ayant une vitesse encore appréciable en l'absence de catalyseur et la vitesse globale est de la forme

$$k_{\text{exp}} = k_n + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

(La même particularité se retrouve par exemple pour l'hydratation des acétals [21].)

La constante de vitesse qui nous intéresse est la constante de second ordre k_{OH^-} ; celle-ci caractérise l'attaque bimoléculaire de l'époxyde par la base OH^- . Nous la calculons simplement en portant k_{exp} en fonction de la concentration en soude ; k_{OH^-} est la pente de la droite ainsi obtenue (fig. ci-dessous). Nous donnons dans le tableau ci-contre les valeurs calculées de cette façon, ainsi que k_H , obtenue par extrapolation de la droite à concentration zéro en soude.



Discussion des résultats :

Le tableau I fait ressortir des vitesses relatives. Examinons en premier lieu la série des époxydes primaire-primaire à primaire-tertiaire (dont les vitesses relatives sont : époxyéthane 1, époxyp propane 1/2,35, méthyl-2-époxy-1,2-propane, 1/4,14). On pouvait prévoir un facteur 2 en ne faisant intervenir que l'absence de réactivité du carbone secondaire (2,11) et en supposant la réactivité du C primaire indépendante de la substitution en β ; en deuxième approximation on peut prévoir que l'effet donneur d'électron du méthyl en β entraîne sur le carbone primaire un ralentissement appréciable. (Relais de l'effet inductif.) Nous citerons comme exemple de cet effet les forces acides des acides α monochloropropionique et β chloropropioniques qui sont respectivement de 147×10^{-5} et $8,2 \times 10^{-5}$. Les vitesses de solvolysé des chlorures d'éthyl et

T A B L E A U I

CONSTANTES DE VITESSE BIMOLÉCULAIRES
POUR L'HYDRATATION BASO-CATALYSÉE (par OH⁻) DES ÉPOXYDESSolvant H₂O/EtOH « 50 »

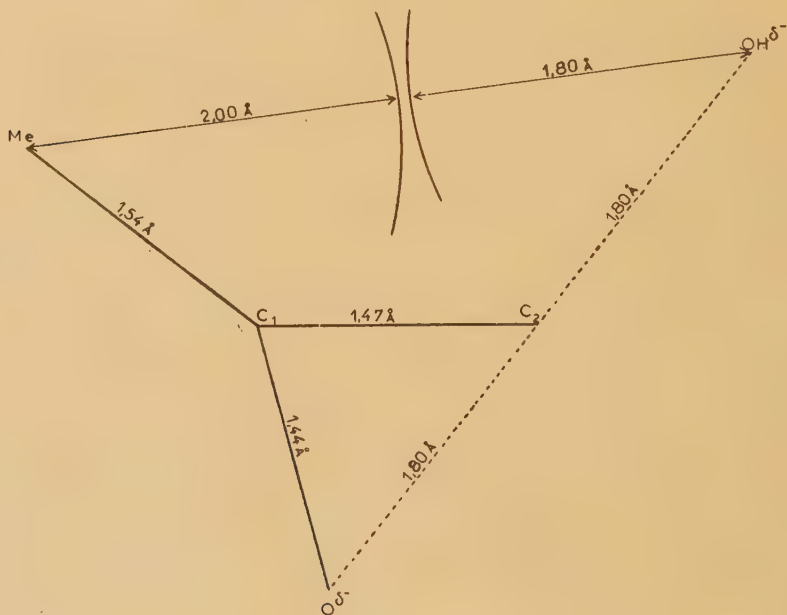
ÉPOXYDES										
k_{OH^-} (min ⁻¹ mol ⁻¹ lit)	$1,72.10^{-1}$ $3,57.10^{-2(a)}$	$0,73.10^{-1}$	$4,54.10^{-3}$	$6,48.10^{-3}$	$4,15.10^{-2}$	3.10^{-1}	$1,3.10^{-3}$ $3,32.10^{-2(b)}$	$3,68.10^{-3}$ $7,58.10^{-2(b)}$	$4,25.10^{-4}$	$1,39.10^{-3}$
k_n (min ⁻¹)	2.10^{-4}	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	2.10^{-5}		$7,25.10^{-5}$ $5,8.10^{-4(b)}$	3.10^{-4} $2,38.10^{-3(b)}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
Vitesses relatives	1	1/2,35	1/37,9	1/26,5	1/4,14	1/500	1/132	1/46,7	1/405	1/124
			1	1,43			1/3,48	1/1,23	1/10,67	1/3,27
							1		1/3,07	
								1		1/2,65

Température = 60° C, sauf pour (a) = constante de vitesse à 40° C et (b) = constante de vitesse à 100° C

de propyl qui sont de 1,93 et 1,29 constituent un autre exemple. Nous attribuons à cet effet la différence entre le facteur 2 et le facteur 2,35 trouvé.

C'est au même effet, et peut-être à un effet néopentylique partiel [29] que nous attribuons le facteur 1/4,14 dans le cas de l'oxyde d'isobutylène. Nous n'avons aucun moyen de séparer les deux, mais en tout cas l'effet néopentylique, s'il en existe un, est beaucoup plus faible que celui que l'on observe dans le cas des halogénures β substitués. Ceci est tout à fait explicable par la géométrie des deux molécules.

Sans autre développement, le schéma suivant montre nettement que les sphères de VAN DER WAALS de OH^- et des Me ne sont pas en contact dans le cas des époxydes substitués, alors qu'elles le sont dans le cas de OH^- sur les halogénures substitués.



Venons ensuite à la série primaire primaire — tertiaire tertiaire ; (vitesses relatives ; époxyéthane 1, trans époxy-2,3-butane, 1/37,9, cis époxy-2,3-butane, 1/26,5 ; diméthyl-2,3-époxy-2,3 butane, 1/500. Ces chiffres justifient d'abord ce qui a été dit plus haut, à savoir : dans un époxyde primaire, c'est ce centre qui réagit surtout ; mais nous voyons à partir de nos données que le rapport des réactivités reste mesurable (3 %). Si nous comparons ces vitesses

avec les vitesses relatives des halogénures d'alcoyles nous constatons que les écarts sont du même ordre, par exemple, pour la substitution des bromures d'alcoyles, par la soude, à 55° dans l'eau alcool « 80 % », nous avons les chiffres suivants :

Me Br	Et Br	i-Pr Br	t-Bu Br
12,6	1	1/13,6	—

pour les constantes de vitesses bimoléculaires [1, p. 318]. Pour les échanges d'halogènes dans les halogénures d'alcoyles, INGOLD, (loc. cit., p. 323) donne les rapports suivants :

Cl ⁻ + RBr	Ethyl 1	i-propyl 1/49,2
Cl ⁻ + RI	Ethyl 1	i-propyl 1/32,9
Br ⁻ + RBr	Ethyl 1	i-propyl 1/95,4
Br ⁻ + RI	Ethyl 1	i-propyl 1/37,2

Nous pouvons constater que nos rapports sont « encadrés » par les chiffres trouvés par INGOLD et son école pour les substitutions Sn₂ dans les halogénures d'alcoyle. Nous sommes donc en mesure d'avancer que les écarts de vitesse que nous trouvons sont conformes, pour les époxydes, à une attaque Sn₂ de l'ion OH⁻ sur l'époxyde base, et que ce sont les mêmes facteurs qui contrôlent la rupture de la liaison C-X et de la liaison C-O.

Tournons ensuite notre attention vers les époxydes bisecondaires. Les rapports de vitesse entre eux sont : trans époxy-2,3-butane, 1 ; cis-époxy-2,3-butane, 1,43 ; époxycyclohexane, 1/1,23 ; époxycyclopentane, 1/3,48. Ces écarts sont trop faibles pour être très significatifs ; cependant ils supportent les confrontations avec les modèles moléculaires et les facteurs de réactivité usuels : en particulier, le ralentissement du dérivé cyclopentanique s'interprète bien en considérant qu'apparaissent dans l'état de transition des interactions de non-liaison (position vis-à-vis des hydroxyles et des hydrogènes voisins) qui n'existaient pas dans l'état initial. Pour les autres, au contraire, la libre rotation ou la géométrie particulière ne laissent pas prévoir de différences appréciables pour ce facteur. En particulier, il n'est ni prévu, ni observé de ralentissement ou d'accélération cyclohexanique.

Notons enfin l'effet d'addition d'un substituant méthyl à ces époxydes bisecondaires. Le méthylépoxycyclopentane va 3,07 fois plus lentement que l'époxycyclopentane, et le méthylépoxycyclohexane va 2,65 fois plus lentement que l'époxycyclohexane. Nous retrouvons, à peu de choses près, l'effet de substitution d'un méthyl pour un hydrogène dans l'époxyéthane, (l'oxyde de propylène va 2,35 fois plus lentement).

Remarques sur les coefficients de température des réactions de l'hydratation baso-catalysée. — Nous avons déterminé les énergies d'activation de certaines de ces réactions, et l'examen de ces grandeurs confirme et précise la discussion précédente sans apporter cependant d'éléments déterminants. Pour trois produits, par exemple, nous avons trouvé les valeurs suivantes de E_A et A :

$$k_{OH^-} = Ae^{-E/RT} \quad k_{OH^-} \text{ en lit. mol.}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$$

	E_A	A
Epoxyéthane	16.405 cal	$1,41 \cdot 10^8$
Epoxycyclopentane	10.208 "	$2,78 \cdot 10^8$
Epoxycyclohexane	18.795 "	$1,09 \cdot 10^8$

Il est intéressant de noter ici deux choses. D'abord, les écarts de vitesse sont dus à la fois aux écarts du facteur A ou PZ , et de E , mais sont principalement contrôlés par l'énergie d'activation : par exemple, le rapport de vitesse entre l'époxycyclopentane et l'époxyéthane est de 132 à 60°C et le rapport des facteurs PZ n'est que de 1,97. Ensuite nous remarquons que les facteurs PZ sont faibles par rapport à leurs valeurs théoriques sur la base de la théorie des collisions, qui est voisins de 10^{11} . Or nous savons que la plupart des réactions entre ions et molécules polaires ont des vitesses dites normales ($P = 1$) [22] et que les exceptions notables sont la saponification des esters par OH^- et les réactions de FINKLESTEIN ($P = 10^{-3}, 10^{-4}$). Nous remarquons la ressemblance entre les réactions d'échanges d'halogènes et notre réaction, ainsi que celle de la saponification des esters, dont les schémas habituellement admis sont [1] :



En résumé, nous confirmons, par nos mesures de vitesses d'hydratation par la soude le caractère bimoléculaire de cette réaction et nous constatons l'intervention normale des effets structuraux.

CHAPITRE II

RÉACTIONS EN MILIEU ACIDE

A) MÉCANISMES

Introduction

Nous avons étudié les deux réactions les plus caractéristiques en milieu acide : l'hydratation et la fixation d'un nucléophile ionique, dans notre cas l'ion chlorure. Nous avons déjà indiqué dans le chapitre I que les résultats acquis pour les réactions acidocatalysées n'avaient pas permis de dégager les mécanismes correspondants. Cette situation peut se comparer à celle qui existe pour les alcools, dont INGOLD dit : « Il est généralement vrai, pour les réactions entre les alcools et les hydracides que les résultats cinétiques connus ne déterminent pas les mécanismes d'une façon unique. » Nous sommes donc conduits, avant d'envisager une nouvelle expérimentation, à analyser les diverses possibilités a priori. Nous allons donner d'abord, sur les mécanismes possibles de ces réactions, une discussion théorique ; nous relierons ensuite celle-ci dans une deuxième section aux résultats accessibles à l'expérience : enfin, une troisième section exposera les mesures effectuées dans le but de déterminer le mécanisme. Nous verrons, malheureusement, que malgré des indications intéressantes, aucune certitude complète ne peut être acquise sur les mécanismes.

Implications cinétiques des divers mécanismes possibles

Nous devons d'abord examiner les équations cinétiques que nous pouvons tirer des trois seuls mécanismes concevables et effectivement envisagés par BRONSTED [23] et EULER [24]. Ces trois mécanismes distincts, possibles a priori, impliquent respectivement une

étape lente déterminée : soit par le transfert du proton de l'acide catalyseur (ou réactif) à l'époxyde base ; soit par l'attaque lente de l'acide conjugué de cet époxyde par le nucléophile (Sn_2Ac), c'est-à-dire le solvant ou l'ion Cl^- ; soit enfin l'ouverture lente monomoléculaire de l'acide conjugué pour donner un ion carbonium qui réagirait ensuite rapidement avec le solvant ou l'ion Cl^- (Sn_1Ac).

Remarque : Les réactions acido-catalysées sont toujours plus délicates à interpréter que les réactions qui ne le sont pas ; l'intervention de l'acido-catalyse fournit des constantes de vitesses expérimentales composites qui incluent à la fois une constante cinétique et une constante d'équilibre, c'est-à-dire la constante de couple acide base. Toutes deux sont indépendamment significatives, mais leur intervention simultanée obscurcit la signification de la constante expérimentale, seule accessible. L'analyse des relations entre cette constante expérimentale et les variations structurales ne devient possible que si on dispose d'autres résultats concernant, par exemple, la constante d'équilibre. Cette situation a été celle où se sont trouvés JULIEN et NATTAGHE [25] pour étudier la bromation acido-catalysée des cétones.

Dans notre travail nous ne voyons pas la possibilité d'accéder, par la même méthode, à la constante d'équilibre. En outre, à cette première difficulté s'en ajoute une autre : l'acide conjugué de l'époxyde peut réagir par deux mécanismes possibles différents. Le seul élément favorable est que l'utilisation des époxydes dissymétriques nous donnera deux chlorhydrines différentes, que nous savons distinguer, et introduit ainsi un élément différentiel qui laisse l'espoir d'en tirer des conclusions sur la nature des mécanismes.

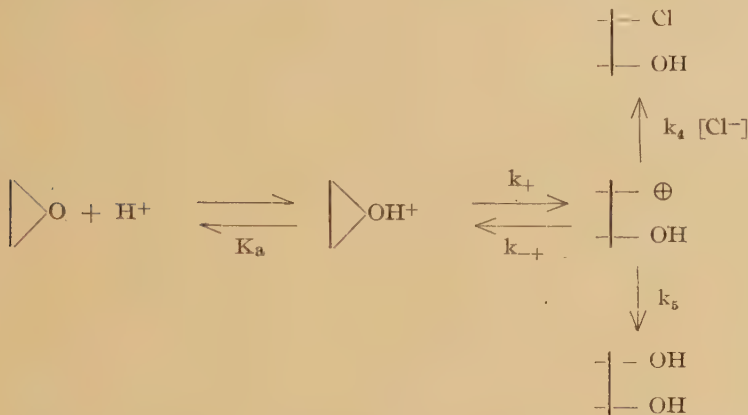
Il est généralement reconnu et admis maintenant [26] que les vitesses de transfert de proton entre atomes d'oxygènes sont excessivement rapides. Nous adopterons sans plus de discussion cette façon de voir ; c'est-à-dire que, des trois possibilités précédentes nous éliminons la première (EULER). Cette hypothèse restrictive mais raisonnable simplifie un peu la situation ; cependant comme nous devons admettre la possibilité de deux mécanismes différents pour chaque époxyde (un pour chaque carbone oxygéné), nous allons être tout de même amenés à envisager trois cas distincts : nous allons établir les équations cinétiques correspondant à chacun de ces cas, c'est-à-dire, mécanisme Sn_1Ac sur les deux carbones oxygénés, mécanisme Sn_2Ac sur les deux carbones oxygénés et, simultanément, Sn_1Ac et Sn_2Ac sur l'un et l'autre carbone.

1) Considérons le cas Sn_1Ac :

Ce sera pour un époxyde tertiaire (plus exactement bitertiaire) que nous aurons le plus de chance de rencontrer ce mécanisme, c'est-

à-dire le passage par un carbonium. Supposons que nous avons affaire à une hydratation et une chlorhydratation compétitives.

Le schéma réactionnel est :



Il est généralement admis que l'on peut appliquer le principe de l'état stationnaire de Bodenstein au carbonium :

$$\frac{d[\text{c}^+]}{dt} = 0, \quad \frac{[\text{e}][\text{H}^+]}{[\text{e}][\text{H}^+]} = 1/\text{K}_a$$

$$k_+ [\text{e}][\text{H}^+] - k_{-+} [\text{c}^+] - k_4 [\text{Cl}^-][\text{c}^+] - k_5 [\text{c}^+] = 0$$

De ceci nous pouvons tirer :

$$[\text{c}^+] = \frac{k_+}{\text{K}_a (k_{-+} + k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [\text{e}][\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (1)$$

et les équations cinétiques deviennent :

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} [\text{diol}] &= \frac{k_+ k_5}{\text{K}_a (k_{-+} + k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [\text{e}][\text{H}^+] \\
 \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}] &= \frac{k_+ k_4 [\text{Cl}^-]}{\text{K}_a (k_{-+} + k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [\text{e}][\text{H}^+] \quad \dots (2)
 \end{aligned}$$

pour les réactions compétitives, et

$$\frac{d}{dt} [\text{diol}] = - \frac{de}{dt} = \frac{k_+ k_5}{\text{K}_a (k_{-+} + k_5)} [\text{e}][\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (3)$$

pour les hydratations seules (acido-catalyse obtenue par addition d'acide perchlorique).

Nous ne savons rien à priori sur les grandeurs relatives de k_5 et k_{-+} , mais nous savons par expérience que $k_4[\text{Cl}^-]$ et k_5 sont du même ordre de grandeur. Nous devons considérer par conséquent deux possibilités distinctes dans le cadre de l'hypothèse Sn_1Ac (1^o ci-dessus).

Variante I

$$k_4 [\text{Cl}^-], \quad k_5 \gg k_{-+}$$

(La réaction avec le nucléophile en présence est plus rapide que la réaction de fermeture, c'est-à-dire que la réaction de passage du carbonium à l'acide conjugué de l'époxyde.)

Les équations cinétiques sont alors :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{diol}] &= \frac{k_+ k_5}{K_a (k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [e] [\text{H}^+] \\ \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}] &= \frac{k_+ k_4 [\text{Cl}^-]}{K_a (k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [e] [\text{H}^+] \quad \dots\dots (4) \end{aligned}$$

pour les réactions compétitives, et

$$-\frac{de}{dt} = \frac{d}{dt} [\text{diol}] = \frac{k_+ k_5}{K_a k_5} [e] [\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (5)$$

pour l'hydratation par l'acide perchlorique.

Variante II

$$k_4 [\text{Cl}^-], \quad k_5 \ll k_{-+}$$

(Le carbonium réagit plus rapidement dans sa réaction de fermeture que dans la réaction avec les nucléophiles.)

Les relations deviennent alors :

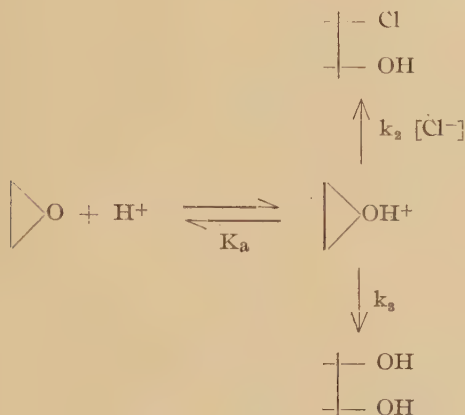
$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [\text{diol}] &= \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} [e] [\text{H}^+] \\ \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}] &= \frac{k_+ k_4 [\text{Cl}^-]}{K_a k_{-+}} [e] [\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

pour les réactions compétitives, et

$$-\frac{de}{dt} = \frac{d}{dt} [\text{diol}] = \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} [e] [\text{H}^+] \quad \dots\dots\dots (7)$$

pour l'hydratation par l'acide perchlorique.

2°) Considérons maintenant le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ac}$. (Ce sera dans le cas de l'époxyéthane, biprimaire, que nous aurons le plus de chance, a priori, de rencontrer ce mécanisme.) Le schéma réactionnel est le suivant :



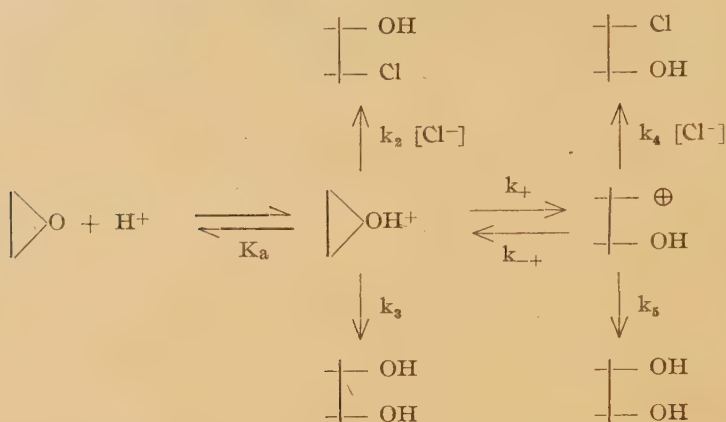
et les équations cinétiques sont :

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} [\text{diol}] &= \frac{k_3 [e] [\text{H}^+]}{K_a} - \\
 \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}] &= \frac{k_2 [\text{Cl}^-] [e] [\text{H}^+]}{K_a} \dots\dots\dots (8)
 \end{aligned}$$

Nous observons que le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ac}$ n'est cinétiquement distinct de $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ac}$ que dans la variante I du 1°. (C'est-à-dire dans l'éventualité où le carbonium supposé formé réagit plus vite par fixation de nucléophile extérieur que par fermeture.)

3°) Envisageons enfin la possibilité des deux mécanismes à la fois (on peut supposer que cette éventualité se rencontre pour un époxyde dissymétrique notamment primaire tertiaire). Il est certain que l'action de Cl^- en milieu acide conduit à deux chlorhydrines ; ceci est un fait expérimental.

Nous nous proposons donc d'étudier le système suivant :



où k_2 et k_3 sont les constantes pour la réaction bimoléculaire et k_4 et k_5 sont les constantes pour la réaction monomoléculaire à partir du carbonium. Nous écrivons donc :

$$\frac{d [\text{c}^+]}{dt} = 0 ; \quad \frac{1}{\text{K}_a} = \frac{[\text{eH}^+]}{[\text{e}] [\text{H}^+]}$$

ce qui nous donne les équations suivantes :

$$k_+ [\text{e H}^+] - k_{-+} [\text{c}^+] - k_4 [\text{Cl}^-] [\text{c}^+] - k_5 [\text{c}^+] = 0$$

d'où nous tirons la relation pour la concentration en carbonium :

$$[\text{c}^+] = \frac{k_+}{\text{K}_a (k_{-+} + k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)} [\text{e}] [\text{H}^+]$$

Comme dans les cas de l'époxyde bitertiaire nous avons deux possibilités :

Variante I

Compte tenu des conditions :

$$k_4 [\text{Cl}^-], k_5 \gg k_{-+}$$

(réactions avec le nucléophile plus rapide que fermeture du carbonium), nous écrivons la relation pour $[\text{c}^+]$:

$$[\text{c}^+] = \frac{k_+ [\text{e}] [\text{H}^+]}{\text{K}_a (k_4 [\text{Cl}^-] + k_5)}$$

et les vitesses seront par conséquent :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [\text{diol}_1] &= \frac{k_3 [e] [H^+]}{K_a} \\ \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}_1] &= \frac{k_2 [Cl^-] [e] [H^+]}{K_a} \\ \frac{d}{dt} [\text{diol}_3] &= \frac{k_+ k_5}{K_a (k_4 [Cl^-] + k_5)} [e] [H^+] \\ \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}_3] &= \frac{k_+ k_4 [Cl^-]}{K_a (k_4 [Cl^-] + k_5)} [e] [H^+] \dots\dots\dots (9)\end{aligned}$$

Variante II

$$k_4 [Cl^-], k_5 \ll k_{-+}$$

(fermeture du carbonium beaucoup plus rapide que réactions avec le nucléophile).

Cette condition donne :

$$[e^+] = \frac{k_+ [e] [H^+]}{K_a k_{-+}}$$

les vitesses deviennent dans ce cas :

(diol₁, chlorhydrine₁ sont les mêmes que dans Variante I)

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [\text{diol}_3] &= \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} [e] [H^+] \\ \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}_3] &= \frac{k_+ k_4 [Cl^-]}{K_a k_{-+}} [e] [H^+] \dots\dots\dots (10)\end{aligned}$$

Après avoir discuté, dans les pages précédentes, les implications des divers mécanismes possibles, il est maintenant important de savoir si, d'après l'ensemble des résultats cinétiques, ou de ceux qui concernent les proportions des différents produits, en s'appuyant sur l'analyse ci-dessus, nous pouvons opter pour un mécanisme ou un autre.

Remarque. — *Données expérimentales permettant de discuter les mécanismes* : Un certain nombre de mesures sont réalisables expérimentalement et nous donnent des constantes de vitesses qu'il s'agit de relier aux constantes théoriques que nous venons de décrire.

Ces mesures sont les suivantes :

1) Vitesse d'hydratation par l'acide perchlorique (sans intervention de nucléophile autre que le solvant) dont les équations sont :

$$-\frac{de}{dt} = k_{\text{exp}} [e] ; \quad k_{\text{exp}} = k_{3,(s)} [H^+] \quad \dots\dots\dots (11)$$

Ces vitesses ont été déterminées par dilatométrie. (Détails exposés dans la partie expérimentale.)

2) Vitesse de fixation de l'ion chlorure en milieu acide, qui est contrôlée par les relations suivantes :

$$-\frac{d[Cl^-]}{dt} = -\frac{d[H^+]}{dt} = + \frac{d}{dt} [\text{chlorhydrine}] = Cl^- k_{\text{exp}} [e] [Cl^-] [H^+] \quad \dots\dots\dots (12)$$

La réaction est suivie par potentiométrie ; cette technique est discutée à la page 56, dans la partie expérimentale, et donne effectivement $Cl^- k_{\text{exp}}$.

3) Les mesures ester/diol, qui sont discutées dans la partie expérimentale, donnent k_2/k_3 , ou k_4/k_5 .

4) Pour des époxydes dissymétriques, la proportion des deux chlorhydrines formées est mesurée par une technique mise au point par H. BODOT [32], qui nous a d'ailleurs effectué ces mesures.

Discussion des mécanismes

Nous avons entrepris ces études sur deux époxydes contenant un carbone tertiaire et susceptible a priori de correspondre aux 1^{er} et 3^e cas ci-dessus : le diméthyl-2-3-époxy-2-3-butane et le méthyl-2-époxy-1-2-propane. Le premier des deux produits, l'époxyde bitertiaire, est évidemment le plus intéressant. L'examen des équations 4 et 6 nous montre que la vitesse de chlorhydratation est une fonction complexe des ions Cl^- dans la variante I mais pas dans la variante II. Malheureusement, étant donné les valeurs relatives de k_4 et k_5 $[Cl^-]$ les différences de vitesse de chlorhydratation obtenues en faisant varier $[Cl^-]_0$ ne peuvent être suffisantes pour choisir entre un cas ou un autre. En effet, pour l'oxyde de tétraméthyléthylène, nous voyons par examen de l'équation (4), que le rapport de la constante de troisième ordre expérimentale de chlorhydratation pour deux concentrations différentes en ions Cl^- doit être de :

$$\frac{k_4 [Cl^-]_0^1 / k_5 + 1}{k_4 [Cl^-]_0^2 / k_5 + 1}$$

La valeur mesurée de k_4/k_5 est de 0,441 (voir partie expérimentale pour principe de cette mesure) ; nous aurions donc, pour des concentrations différant d'un facteur 2, un rapport $1,88/1,44 = 1,3$ pour les constantes expérimentales.

Pour l'oxyde d'isobutylène, le rapport des constantes est, d'après équation (9) :

$$\frac{1 + \frac{k_+}{k_2} \frac{k_4/k_5}{k_4 [Cl^-]_0^1/k_5 + 1}}{1 + \frac{k_+}{k_2} \frac{k_4/k_5}{k_4 [Cl^-]_0^2/k_5 + 1}}$$

ce qui donne le chiffre de 1,16.

Nous devons donc renoncer à cette possibilité de faire varier Cl^- pour choisir un mécanisme.

Mais nous pouvons constater en examinant les relations (4), (6), (9) et (10) qu'il est possible de déterminer la constante de vitesse d'hydratation en connaissant la constante de chlorhydratation et le rapport ester/diol (voir partie expérimentale). Les relations qui nous donnent la constante d'hydratation sont les suivantes :

Variante I

On a :

$$Cl^{-k_{exp}} = \frac{1}{K_a} \cdot k_+ \frac{k_4}{k_4 [Cl^-] + k_5} \quad (\text{Voir éqs 4 et 12})$$

d'où :

$$\frac{1}{K_a} k_+ = Cl^{-k_{exp}} \frac{1 + k_4 [Cl^-]/k_5}{k_4/k_5} \quad \dots\dots\dots (13)$$

c'est-à-dire que $\frac{1}{K_a} k_+$ est bien expérimentalement accessible.

Mais ici la constante expérimentale d'hydratation par l'acide perchlorique est précisément donnée par la relation :

$$\frac{k_{exp}}{[H^+]} = \frac{k_+}{K_a} \quad \dots\dots\dots (14)$$

(Voir éqs 5 et 11)

Variante II

On a ici :

$$Cl^{-k_{exp}} = \frac{k_+ k_4}{K_a k_{-+}} \quad \text{Voir éqs 6 et 12}$$

ou :

$$Cl^{-}k_{exp} = \frac{k_+}{K_a k_{-+}} \left(\frac{k_4}{k_5} \right) k_5 \dots\dots\dots (15)$$

c'est-à-dire qu'ici $\frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}}$ est expérimentalement accessible.

Et ici la constante expérimentale d'hydratation par l'acide perchlorique est :

$$\frac{k_{exp}}{[H^+]} = \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} \dots\dots\dots (16)$$

Voir éqs 7 et 11

Nous allons voir que les rapports des valeurs calculées de la constante d'hydratations à partir des résultats de la chlorhydratation, suivant que l'on adopte la variante I ou II, est de 1,75, ce qui est plus expérimentalement discernable que 1,3 ou 1,16 obtenue en faisant varier la concentration en ions Cl⁻.

Par conséquent, selon que nous employons (13) ou (15) pour le calcul nous aurons une constante d'hydratation différente. Par comparaison avec la valeur mesurée directement par dilatométrie, nous allons pouvoir dire si c'est la variante I ou la variante II qui joue. Notons tout de même que la variante II se confond expérimentalement avec le cas Sn₂Ac, et on ne peut par cette méthode les distinguer.

Nous avons été conduits à envisager des mesures de vitesse d'hydratation à 20°C par dilatométrie ; malheureusement, les vitesses sont trop grandes pour permettre d'effectuer les mesures (le dégagement de chaleur au cours de la réaction entraîne une élévation de température qui rend toute mesure illusoire).

Nous avons par conséquent abaissé la température à —10°C, mais ici encore il y a une difficulté : il n'est plus possible d'opérer à la même force ionique que nous avons utilisée dans les mesures de chlorhydratation, soit 1,536. (Le perchlorate de sodium précipite.)

Nous avons procédé par conséquent aux mesures de vitesses dans les seules conditions accessibles : θ de —4° à —16°, μ de 0.0182 à 0,473) et nous avons déterminé les coefficients de température et les effets de sel pour pouvoir procéder à la double extrapolation donnant les constantes de vitesses à 20 à $\mu = 1,536$.

Pour effectuer une extrapolation aussi grande il a été nécessaire de recourir à la méthode des moindres carrés pour déterminer les constantes de vitesses d'hydratation ; l'utilisation de cette méthode, qui est décrite dans un chapitre sur les erreurs de mesures, nous a donné les meilleures valeurs pour les constantes ainsi que l'écart-type ; ceci nous permet de préciser le domaine de validité de l'extrapolation.

Remarque : Pour l'oxyde d'isobutylène nous n'avons pas effectué le calcul de la constante par l'exponentielle de régression et la méthode des moindres carrés. La constante est calculée en portant les logarithmes en fonction du temps comme il est habituel de le faire en dilatométrie (voir chapitre sur les erreurs de mesure).

Mais, comme il sera exposé plus loin, il y a de fortes raisons de croire que la précision est meilleure dans le cas de l'oxyde d'isobutylène, que dans le cas de l'oxyde de tétraméthyléthylène. Cf. p. 47.

Résultats des mesures effectuées dans le but de déterminer le mécanisme

A) DIMÉTHYL-2,3-ÉPOXY-2,3-BUTANE.

1) *Vitesse de chlorhydratation*. $\theta = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 1,52$

Nous devons employer l'expression complète dans le cas de ce produit, comme il sera exposé plus loin (voir p. 40), soit :

$$\frac{d}{dt} \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]} = \text{Cl}^{-k_{\text{exp}}} \left\{ [\text{Cl}^-]_0 \left[e_0 - ([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]) \right] - \frac{k_5}{k_4} ([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]) \right\} \quad \dots\dots\dots (17)$$

Les mesures dans les conditions :

$$\theta = 20^\circ\text{C}$$

$$\mu = 1,52$$

$$[\text{Cl}^-]_0 = 1,52$$

$$[\text{H}^+]_0 = 0,01 \text{ M}$$

$$[e]_0 = 0,0837$$

$k_4/k_5 = 0,441$ (obtenue par mesure indépendante (voir p. 60). nous ont donné les valeurs suivantes des pentes sur la courbe de pH en fonction du temps :

Pente à l'origine = 21 mv/min

d'où $\text{Cl}^{-k_{\text{exp}}} = 6,96 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \text{ lit}^2$.

Pente à « pH 2,5 » = 17,1 mv/min

$$[\text{H}^+] = 0,00316$$

Valeur du terme entre accolades dans l'éq. 17 = 0,101

d'où $\text{Cl}^{-k_{\text{exp}}} = 7,14$

Pente à « pH 3 » = 15 mv/min.

$$[\text{H}^+] = 0,001$$

Terme entre accolades de l'équation (17) = 0,0932

$$\text{Cl}^{-k_{\text{exp}}} = 6,79$$

Moyenne de ces valeurs = 6,963

Valeurs de la constante d'hydratation calculée d'après (13) ou (15).

Variante I

$$\frac{1}{K_a} k_+ = \text{Cl}^- k_{\text{exp}} \frac{k_4 [\text{Cl}^-]/k_5 + 1}{k_4/k_5} \dots\dots\dots (18)$$

$$= 6,96 \times 1,67 \times 2,27 = \mathbf{26.5}$$

Variante II

$$\frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} = \text{Cl}^- k_{\text{exp}} \cdot \frac{k_5}{k_4} \dots\dots\dots (19)$$

$$= 6,96 \times 2,27 = \mathbf{15.81}$$

2) *Vitesse expérimentale d'hydratation à 2°C à $\mu = 1,522$ obtenue par extrapolation par coefficient de température Arrhenius et effet de sel linéaire.*

**Résultats des mesures par dilatométrie
et calcul de la constante par la méthode des moindres carrés**

θ	HClO_4	μ	k_{exp}
— 9°80 C	0,0182	0,0182	$0,0716 \pm 0,000345$
— 9°80 C	0,0182	0,1091	$0,0746 \pm 0,00095$
— 4°80 C	0,0182	0,0182	$0,097 \pm 0,001148$

A partir de ces données nous pouvons tirer :

Vitesse à 2° à $\mu = 0,0182$.

$$\frac{k_{\text{exp}}}{[\text{H}^+]} = 7,9 \pm 0,38$$

Vitesse à 2° à $\mu = 1,522$.

$$\frac{k_{\text{exp}}}{[\text{H}^+]} = \mathbf{14,5 \pm 2,7} \dots\dots\dots (20)$$

Ce dernier chiffre montre que la valeur de la constante de vitesse d'hydratation est telle qu'il faut opter soit pour le mécanisme Sn_1Ac , Variante II, ou le mécanisme Sn_2Ac .

B) MÉTHYL-2-ÉPOXY-1,2-PROPANE

1) *Vitesse de chlorhydratation* ($\theta = 2,00^\circ \text{C}$; $\mu = 1,536$) : nous avons obtenu les résultats suivants :

$$\text{Cl}^-_0 = 1,536 \text{ M}$$

$$k = 8,13$$

$$\begin{array}{ccc} C_3/(C_1 + C_3) = 0,747, & C_1/(C_1 + C_3) = 0,253 ; & (C_1 + C_3)/g_3 = 0,708 \\ (21) & (22) & (23) \end{array}$$

N. B. — LONG et ses collaborateurs ont montré d'une façon précise qu'il ne se forme que le diol « tertiaire » en hydratation acido-catalysée, par conséquent nous écrivons g pour la concentration en glycol total.

Considérons d'abord la variante I, nous voyons par l'examen de l'équation (9) que nous pouvons identifier la constante de vitesse de troisième ordre expérimentale de chlorhydratation avec la relation suivante :

$$\frac{1}{K_a} \left(k_2 + \frac{k_+ k_4}{k_4 [\text{Cl}^-] + k_5} \right) \dots\dots\dots (24)$$

D'autre part, nous pouvons écrire les relations suivantes en utilisant (21, 23) et (9) :

$$\frac{k_4}{k_5} [\text{Cl}^-] = \frac{c_3}{g_3} = 0,529 ; \quad \frac{k_4}{k_5} = 0,344 \dots\dots\dots (25)$$

En combinant 23 avec 22 nous avons aussi : $g_3/c_1 = 5,58$.

Ceci nous permet de calculer k_+/k_2 en utilisant les résultats de l'expérience, éq. 9 et 25 :

$$\begin{array}{ccc} \frac{g_3}{c_1} = \frac{k_+}{k_2 [\text{Cl}^-]} \left(\frac{1}{1 + k_4 [\text{Cl}^-] / k_5} \right) & \dots\dots\dots & (26) \\ & & \frac{k_+}{k_2} = 13,1 \end{array}$$

Revenons maintenant au mécanisme II. Ici nous identifions la constante expérimentale non à l'équation 24 mais à l'expression suivante obtenue en additionnant les équations 10 :

$$\frac{1}{K_a} \left(k_2 + \frac{k_+}{k_+} k_4 \right)$$

l'expression pour g_3/c_1 (voir éq. 26) devient alors :

$$\frac{g_3}{c_1} = \frac{k_+ k_5}{k_2 [Cl^-] k_{-+}} \dots\dots\dots (27)$$

et l'expression qui correspond à l'équation 26 devient :

$$\frac{k_+ k_5}{k_2 k_{-+}} = 8,54 \dots\dots\dots (28)$$

L'examen de l'équation 27 confirme la remarque que nous avons faite plus haut que seul la variante I pouvait donner des relations cinétiques caractéristiques d'un mécanisme monomoléculaire.

Comme dans le cas de l'oxyde de tétraméthyléthylène les équations pour la formation de diol par hydratation par l'acide perchlorique sont :

Variante I. — $k_5 > k_{-+}$

$$\begin{aligned} -\frac{de}{dt} &= \frac{d}{dt} [\text{diol}_3] = \frac{k_+ [e] [H^+]}{K_a} \\ \frac{k_{\text{exp}}}{[H^+]} &= \frac{k_+}{K_a} \dots\dots\dots (29) \end{aligned}$$

Variante II. — $k_{-+} > k_5$

$$\begin{aligned} -\frac{de}{dt} &= \frac{d}{dt} [\text{diol}_3] = \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} [e] [H^+] \\ \frac{k_{\text{exp}}}{[H^+]} &= \frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} \dots\dots\dots (30) \end{aligned}$$

Nous voyons comme avant que ces constantes peuvent être calculées à partir des résultats de la chlorhydratation. Nous écrivons l'équation 24 sous la forme :

$$Cl^{-k_{\text{exp}}} = \frac{k_+}{K_a} \left(\frac{k_2}{k_+} + \frac{k_4/k_5}{1 + k_4 [Cl^-] / k_5} \right) \dots\dots\dots (31)$$

nous avons pour cette expression la valeur (celle de la constante expérimentale de troisième ordre de chlorhydratation) :

$$Cl^{-k_{\text{exp}}} = 8,13$$

et toutes les valeurs entre parenthèses sont calculées par les rapports ester/diol et rapports des chlorhydrines (voir éq. 21 et 25). Nous en déduisons la valeur pour la constante de vitesse d'hydratation avec l'hypothèse I :

$$\frac{k_+}{K_a} = \frac{8,13}{\frac{1}{13,1} + \frac{0,344}{1,53}} = 27,0 \quad (32)$$

Dans la variante II l'expression pour la valeur théorique de la constante de troisième ordre de chlorhydratation, éq. 24, peut être mise sous la forme :

$$\frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} \left(\frac{k_a}{k_+} + \frac{k_{-+}}{k_5} + \frac{k_4}{k_5} \right) = \dots \quad (33)$$

La valeur de cette constante est évidemment toujours celle de la constante expérimentale, soit 8,13. Toutes les valeurs entre parenthèses sont aussi connues (voir 28 et 25) et nous déduisons ainsi la valeur de la constante de vitesse pour l'hydratation dans ce cas, soit :

$$\frac{k_+ k_5}{K_a k_{-+}} = \frac{8,13}{\frac{1}{8,54} + 0,344} = 17,6 \quad (34)$$

2) Vitesse d'hydratation à 2° à $\mu = 1,536$

Pour l'oxyde d'isobutylène nous avons effectué aussi des mesures par dilatométrie de la vitesse d'hydratation acido-catalysée. Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

θ	HClO ₄	μ	k_{exp}
— 9°80	0,0182	0,0182	0,035
— 15°90	0,0182	0,0182	0,0157
— 9°80	0,0182	0,473	0,046

D'où nous pouvons calculer :

$$\begin{aligned}k_{\text{exp}}/[\text{H}^+] \text{ à } 2^{\circ} \text{ à } \mu &= 0,0182 \\&= 8,54 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ lit.} \\k_{\text{exp}}/[\text{H}^+] \text{ à } 2^{\circ} \text{ à } \mu &= 1,536 \\&= 17,5 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ lit.} \quad \dots\dots (35)\end{aligned}$$

Conclusion

Dans le cas de l'oxyde de tétraméthyléthylène la valeur de $14,5 \pm 2,7$ encadre la valeur 15,8 calculée pour l'hypothèse II mais n'encadre pas la valeur 26,5 pour l'hypothèse I. Pour l'oxyde d'isobutylène nous constatons que la valeur 17,5 correspond à la valeur 17,6 calculée à partir des mesures de vitesse de chlorhydratation pour le mécanisme II, et non à la valeur 27,0 pour l'hypothèse I.

On peut évidemment regretter le caractère partiel de cette conclusion, son aspect négatif, qui conduit simplement à exclure un mécanisme. On peut aussi se reprocher que l'analyse qui mène à cette conclusion soit relativement complexe, et que ce fait nuise à la clarté du résultat. On peut enfin déplorer que les propriétés des produits étudiés aient réduit considérablement le champ de l'expérimentation au point de nécessiter des extrapolations importantes.

Nous n'avons pas vu la possibilité d'améliorer davantage ces conditions de la discussion, et nous pensons que, malgré les inconvénients précédents, la conclusion est nette : le critère cinétique exclut un mécanisme typiquement monomoléculaire. La signification chimique de ce fait est clair : le nucléophile participe à l'état de transition *.

* Alors que ce travail est à l'impression, nous prenons connaissance de la très complète revue de R.-E. PARKER et N.-S. ISAACS (*Chem. Revs.*, **59**, Août 1959, pp. 737-799) sur « Les mécanismes des réactions des époxydes ». Nous n'y avons pas trouvé d'éléments que nous n'ayons pris en considération. Nous avons noté avec intérêt que « ces difficultés » (concernant l'attribution de mécanismes aux réactions des époxydes) « ne peuvent être résolues que par des études cinétiques associées avec des analyses précises de produits formés ». L'objet de notre travail — commencé en 1955 — était précisément d'apporter une contribution pour combler cette lacune. En particulier, l'exclusion du mécanisme Sn_1 typique, que nous venons de mettre en évidence est fortement suggérée par PARKER et ISAACS sur la base de leur analyse des travaux passés en revue.

B) VARIATIONS STRUCTURALES

Malgré les difficultés de détermination précise du mécanisme de la réaction, discutées dans le chapitre précédent, nous pouvons tirer certaines conclusions de l'examen des vitesses d'hydratation et de chlorhydratation des divers époxydes que nous avons étudiés. Nous nous sommes attachés aux effets des substitutions alcoylées sur la vitesse. On constate un accroissement de celle-ci avec la substitution. Nous avons déjà souligné la difficulté de la discussion de ces vitesses, étant donnée la nature complexe de la constante mesurée. Nous allons voir que dans certains cas, moyennant des hypothèses qui restent raisonnables, il est possible de faire une séparation des constantes de vitesses caractéristiques de la substitution et de celles caractéristiques du transfert de proton à l'époxyde.

Résultats des mesures de chlorhydratation

Principe de la mesure : nous avons adopté une méthode par mesure du pH. En effet, la réaction de formation de la chlorhydrine :



conduit à une disparition des ions hydrogènes. Nous avons tenté, au début de ce travail, de doser l'époxyde et l'acide chlorhydrique qui disparaît, mais cette méthode est inutilisable pour deux raisons :

1^o) la vitesse est en général trop grande pour permettre de suivre la réaction par une méthode de dosage ;

2^o) le système qui comprend l'équation :

$$\frac{dc}{dt} = \text{Cl}^- k_{\text{exp}} [\text{e}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] \quad \begin{array}{l} c = \text{concentration} \\ \text{en chlorhydrine} \end{array}$$

n'est pas intégrable dans le cas général, à cause de la réaction d'hydratation qui accompagne la formation de chlorhydrine.

Pour introduire une méthode potentiométrique nous avons utilisé le fait que la loi de disparition du proton par rapport au temps est une fonction logarithmique, si les concentrations initiales en époxyde et en ions chlorure sont grandes par rapport à la concentration initiale en proton. Nous avons alors ce que l'on convient de nommer une réaction pseudo-unimoléculaire. Étant donné qu'il disparaît un ion hydrogène pour une molécule de chlorhydrine formée, l'équation pour la vitesse devient :

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{d [Cl^-]}{dt} = - \frac{d [H^+]}{dt} = Cl^{-k_{exp}} [e]_0 [Cl^-]_0 [H^+]$$

$$\frac{d}{dt} \text{Log} \frac{1}{[H^+]} = \text{constante.}$$

$$\frac{d}{dt} (pH) = \frac{1}{2,303} Cl^{-k_{exp}} [e]_0 [Cl^-]_0$$

Dans ces conditions nous devons trouver une droite en portant le pH en fonction du temps. C'est effectivement ce que montre l'expérience dans la plupart des cas et, dans le tableau II, nous donnons les constantes de vitesses du troisième ordre ainsi obtenues.

Dans le cas de certains époxydes tertiaires et en particulier pour l'oxyde de tétraméthyléthylène ou diméthyl-2,3 époxy-2,3 butane nous n'avons pu réaliser les conditions qui permettent d'obtenir une droite ; ceci vient du fait que : 1^o) on ne peut se permettre de mettre un grand excès de produit (difficultés de solubilité du produit) ; 2^o) la réaction d'hydratation est très importante. Nous avons donc été amenés à étudier de plus près le système différentiel.

Les équations fondamentales dont dépend ce système sont :

$$- \frac{d [e]}{dt} = k_3 [e] [H^+] + k_4 [e] [H^+] [Cl^-] \dots\dots\dots (1)$$

$$- \frac{d [Cl^-]}{dt} = k_4 [e] [H^+] [Cl^-] \dots\dots\dots (2)$$

Un traitement mathématique développé en Appendice (p. 65) conduit aux conclusions ci-après :

$$\frac{d}{dt} \text{Log} \frac{1}{[H^+]} = Cl^{-k_{exp}} \left\{ [Cl^-]_0 \left[e_0 - ([H^+]_0 - [H^+]) \right] - \frac{k_5}{k_4} ([H^+]_0 - [H^+]) \right\}$$

Nous avons employé cette expression dans le cas du diméthyl-2,3 époxy-2,3 butane. Comme on peut constater par la valeur des pentes données dans le tableau de la page 33 pour ce produit, la courbe obtenue est loin d'être une droite.

En revanche, pour les autres produits étudiés nous avons constaté de bonnes droites (x_0 est suffisamment petit devant e_0 et l'équation (II) se réduit à l'expression simplifiée).

T A B L E A U I I

 RÉACTION DE CHLORHYDRATATION
 CONSTANTES DE VITESSES ET VITESSES RELATIVES
Solvant $H_2O/EtOH$ « 50 »

ÉPOXYDES										
k en $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{lit}^2$	4,94	12,7	0,654 *	2,35 *	89,0 8,13 *	6,96 *	9,38	162,3	58,2	241
Vitesses relatives (époxyéthane = 2)	2	5,14	2,9	10,4	36	30,8	4,0	65,7	23,6	97,4
Vitesses relatives pour chaque carbone (a)	1	sec. 3,08 prim. 2,06	1,45	5,2	tert. 26,9 prim. 9,10	15,4	2	32,9	tert. 16,3 sec. 7,26	tert. 40 sec. 57,4
Evaluation des K_a relatifs (b)	1	2,06			9,10		1		3,63	
								1		
		1,5			2,95					1,75
$C_{\text{sec}}/C_{\text{prim}}$ et $C_{\text{tert}}/C_{\text{prim}}$										

Les vitesses sont mesurées à 27° C sauf pour les chiffres marqués * qui sont mesurés à 20° C.

a) Pour les époxydes dissymétriques nous donnons les vitesses relatives en partant de la proportion des chlorhydrines formées tel que nous l'avons déterminée ou trouvée dans la littérature.

b) Cf. p. 42.

Discussion des résultats

Ce qui précède nous a permis d'obtenir l'ensemble des résultats expérimentaux groupés dans le tableau II ci-dessus.

Cette étude de la chlorhydratation des époxydes dissymétriques ne conduit à aucune conclusion sûre et ne permet que des suggestions : en particulier le fait que le carbone primaire du méthyl-2-époxy-1,2-propane fixe le chlore 9,1 fois plus vite que le carbone primaire de l'époxyéthane peut être dû a priori à l'effet des substituants méthyl sur l'activité électrophile de ce carbone, ou à l'effet des mêmes substituants sur la basicité de l'oxygène. Nous ne prendrons en considération que la deuxième possibilité. Il ne s'agit que d'une hypothèse plausible et non pas d'une certitude. Les indications en faveur de cette suggestion sont les suivantes : 1^o) en baso-catalyse un méthyl en β modifie peu la vitesse (facteur inférieur à 2), et diminue celle-ci (alors que nous observons ici une accélération) ; 2^o) des résultats analogues ont été acquis pour certaines épamines ; 3^o) il est bien connu que la substitution méthylée stabilise la forme acide dans la série ac. acétique, mono-, di- et triméthyl acétique ; il en est de même dans la série méthanol, éthanol, i-propanol, t-butanol.

Nous avons donc supposé dans l'évaluation des K_a relatifs reportés dans l'avant-dernière ligne du tableau II, que l'accélération de vitesse de formation de chlorhydrine primaire est la conséquence de la seule variation de la constante de couple.

Indépendamment des résultats et des hypothèses précédentes, les époxydes primaire-secondaire (époxypropane), et primaire-tertiaire (méthyl-2-époxy-1,2-propane) mettent en évidence qu'un carbone fixe d'autant plus vite les ions Cl^- qu'il est lui-même plus substitué par le méthyl : $C_{tert.}/C_{prim.}$ correspond à 2,95 et $C_{sec.}/C_{prim.}$ correspond à 1,5. Ces résultats sont compatibles avec les indications que nous avons dégagées sur le mécanisme de ces réactions, en ce sens que les influences structurales se manifestent dans le même ordre que pour un processus Sn_1 , mais sont quantitativement beaucoup plus faibles ; nous avons effectivement montré que nous n'avions pas affaire à un mécanisme typiquement monomoléculaire.

Résultats des mesures d'hydratation acido-catalysée

Principe de la mesure de vitesse

La plupart des constantes de vitesse ont été déterminées par dilatométrie à basse température dans un dilatomètre spécial, qui permet la mise à température correcte avant le démarrage de la réaction. Une description complète de la méthode est donnée dans la partie expérimentale. Il nous suffit de rappeler ici que l'hydratation par l'acide perchlorique, le seul acide dont l'anion ne se fixe pas sur l'acide conjugué de l'époxyde, suit une loi qui est globalement du premier ordre ; k_{exp} est une fonction linéaire de la fonction acide.

T A B L E A U I I I
RÉACTION D'HYDRATATION ACIDO-CATALYSÉE
CONSTANTES DE VITESSES ET VITESSES RELATIVES

Solvant $H_2O/EtOH$ « 50

ÉPOXYDES										
k en min^{-1}	$7,33.10^{-5}$ $2,44.10^{-3} *$	$1,14.10^{-2} *$	$1,10.10^{-3}$	$2,38.10^{-3}$	$3,55.10^{-2}$	$7,16.10^{-2}$	$5,18.10^{-4}$	$1,03.10^{-2}$	$4,42.10^{-2}$	$1,78.10^{-1}$
Vitesses relatives (époxyéthane = 2)	2	9,3	30,14	64,9	969	1954	14,13	280	1206	4840
Vitesses relatives pour chaque carbone	1	9,3	15,07	32,4	969	977	7,07	140		
Vitesses relatives/ K_a	1	4,52			106,4					

Les constantes de vitesse de premier ordre sont données pour $\theta = -90^\circ \text{C}$, $[H^{+}] = 0,082$; elles sont mesurées par dilatométrie sauf pour celles marquées * dont la réaction est suivie par dosage de l'époxide dans les conditions $\theta = -5^\circ$, $[H^{+}] = 0,2$.

Discussion des résultats

Nous donnons dans le tableau III les constantes de vitesse pour les époxydes étudiés. La deuxième ligne donne les vitesses relatives et la troisième les vitesses relatives pour un atome de carbone, évaluées d'après les résultats de LONG et ses collaborateurs [11], qui ont montré que dans l'hydratation de l'oxyde d'isobutylène, le carbone tertiaire est le seul attaqué, de même que dans le cas de l'oxyde de propylène le carbone tertiaire est le principal site de réaction. Pour ces produits, par conséquent, on trouve le même chiffre dans la ligne 3 que dans la ligne 2. Par contre, les époxydes symétriques doivent obligatoirement réagir symétriquement comme l'époxyéthane et leur vitesse relative globale est la même que leur vitesse relative pour chaque carbone. Dans la quatrième ligne, nous donnons les constantes cinétiques « pures », c'est-à-dire les vitesses relatives pour chaque carbone divisé par K_a relatifs (voir tableau II),

Remarquons que ce sont des constantes relatives calculées pour un atome de carbone. En particulier elles s'appliquent pour les époxydes dissymétriques au carbone le plus substitué.

Le résultat le plus net qui se dégage de ce tableau est le rôle beaucoup plus important des influences structurales : $C_{\text{sec.}}/C_{\text{prim.}}$ correspond à 4,52 (au lieu de 1,5, pour la chlorhydratation) et $C_{\text{tert.}}/C_{\text{prim.}}$ correspond à 106,4 (au lieu de 2,95 pour la chlorhydratation).

N'ayant pas trouvé dans la littérature de situation analogue il nous est difficile de dégager une véritable explication : nous suggérons seulement que les influences polaires liées aux substituants méthyls étant relativement faibles, leur intervention sera relativement plus importante dans le cas de l'hydratation que dans le cas de la chlorhydratation. En effet, dans ce dernier cas il y a disparition de charge (donc, effet polaire très important) entre l'état initial et état de transition, alors que dans le premier cas il y a seulement dispersion de charge (donc effet polaire relativement très faible) dans les mêmes circonstances.

* * *

En conclusion, il faut remarquer que l'utilité des mesures de vitesse d'hydratation et de chlorhydratation acido-catalysées réside principalement dans l'élucidation des mécanismes de ces réactions. En contraste avec la discussion des vitesses dans le cas de la réaction baso-catalysée et malgré l'intérêt propre que peut avoir la connaissance des vitesses acido-catalysées ainsi que leurs méthodes de mesure, une discussion structurale de ces mêmes vitesses ne peut apporter que des suggestions.

Une analyse plus complète pourrait être effectuée si nous disposions d'une méthode permettant l'estimation de la constante de couple acide base des époxydes.

CHAPITRE III

PRÉCISION DES MESURES ET ERREURS

Nous avons été amenés à développer plus qu'il n'est d'usage la discussion de la précision des mesures en raison de la nécessité où nous étions de contrôler les extrapolations indispensables pour le choix des mécanismes. (Cf. Ch. II, p. 32.)

Mesures par dosage de la fonction époxyde

Les mesures par dosage comportent des erreurs systématiques et des erreurs accidentelles.

Nous incluerons dans les erreurs systématiques les défauts inhérents à la verrerie jaugée, par exemple. En utilisant des pipettes, burettes et flacons jaugés, étalonnés, il est possible d'avoir une précision meilleure que 1 % dans un dosage acidimétrique ou alcalimétrique. Nous n'avons pas effectué un calcul d'erreur complet pour les cinétiques suivies par dosage, mais nous pensons pouvoir affirmer une erreur maximum de 5 %. Ceci est suffisant pour les cinétiques baso-catalysées, étant donné l'écart de vitesse existant quand on passe d'un produit à l'autre.

Mesures par dilatométrie

C'est dans le cas des mesures par dilatométrie que nous avons approfondi au maximum la question des erreurs accidentelles. En effet, la technique de mesure nous fournit un grand nombre de valeurs qu'il s'agit d'exploiter au mieux. La question des erreurs systématiques peut être envisagée de la même façon que dans le pa-

ragraphe précédent à savoir : la justesse des solutions titrées peut être supérieure à 1 % et même atteindre 1 ‰ en mettant en œuvre une grande quantité de solution pour l'étalonnage.

L'exploitation des valeurs expérimentales fournies par les mesures dilatométriques pose un problème différent. Nous sommes en présence d'une grande quantité de lectures de hauteur de ménisque. Chaque lecture doit fournir une valeur qui permet de déterminer les paramètres caractéristiques de l'équation représentative de la loi :

$$v_t = v_\infty + (v_0 - v_\infty) e^{-kt} \dots\dots\dots (1)$$

Nous ne pouvons théoriquement mesurer que v_t ; pratiquement, nous estimons v_∞ en mesurant la hauteur du ménisque après un temps très long. La méthode de calcul de k consiste généralement à mesurer les v_t , ensuite en fin de réaction de mesurer v_∞ ; la différence $(v_t - v_\infty)$ est utilisée dans la relation :

$$\frac{v_t - v_\infty}{v_0 - v_\infty} = e^{-kt}, \quad \text{Log } (v_t - v_\infty) = -kt + \text{constante} \quad (2)$$

pour tracer une droite en portant les logs $(v_t - v_\infty)$ en fonction du temps ; la pente de cette droite nous donne la constante de vitesse, k_{exp} .

Du point de vue erreurs il faut remarquer le fait important que v_∞ intervient dans chaque point ; c'est-à-dire que l'erreur sur v_∞ intervient n fois dans l'estimation de k . D'autre part, si nous voulons effectuer un calcul d'erreur il faut le faire sur une courbe (ici une droite) obtenue par anamorphose. La marche du calcul s'effectuerait ainsi : on prend comme valeur de v_∞ la valeur expérimentale (la hauteur du ménisque mesurée après un temps très long). On porte les logs $(v_i - v_\infty)$ en fonction du temps et on trace la meilleure droite par la méthode de l'identification de valeurs moyennes (ici la méthode des baricentres). Cette droite fournit la constante k et la valeur v_0 ; on peut ainsi calculer la valeur de v pour un temps donné, v_i , cal.

On fait :

$$\sqrt{\sum_i \left\{ \log (v_{i, \text{cal}} - v_i) \right\}^2} \dots\dots\dots (3)$$

et on détermine soit l'écart type, soit l'écart probable sur les logs v_i . Si on considère cette erreur comme une erreur globale sur les points des baricentres, un calcul simple permet d'avoir la déviation maximum de la droite passant par les deux baricentres, par conséquent l'erreur sur la constante de vitesse.

Cette façon de procéder présente deux inconvénients majeurs, un inhérent à la conception de ce genre de calcul, un autre particulièrement dépendant de la méthode de mesure. Le premier est dû au fait que les valeurs $\log (v_i - v_\infty)$ n'ont pas le même poids, bien que les mesures v_i les aient. Supposons, en effet, que nous ayons affaire à une cinétique qui donne comme première lecture 8,00 cm et que le point infini soit de 5,00 cm. Il est évident qu'une imprécision de $\pm 0,1$ cm par exemple sur la lecture aura beaucoup moins d'effet sur les logs des premières mesures (p. e. $\log. (7,8 \pm 0,1 - 5) \doteq 0,447 \pm 0,015$) que sur les logs des lectures en fin de réaction (p. e. $\log (5,5 \pm 0,1 - 5) \doteq 1,699 \pm 0,088$).

Si on veut représenter les écarts logarithmiques par un graphique nous aurons ce qu'on a appelé la « courbe en trompette » ; cet inconvénient s'applique à toute anamorphose, c'est-à-dire à une représentation qui transforme une loi quelconque en une loi linéaire. L'autre inconvénient qui découle de la méthode même de mesure est aussi grave. Nous avons souligné plus haut que chaque point représentatif de la courbe après anamorphose dépend du point dit infini. La mesure de ce point est non seulement entachée d'erreurs accidentelles, mais peut être aussi sujette à des déviations systématiques (évaporations du solvant, ou condensation du milieu extérieur). Il semble donc, quand nous avons besoin d'une grande précision, dangereux de prendre ce point infini comme point d'appui pour la mesure ; l'avantage d'avoir une multitude de points v_i disparaît en partie du fait de cette indétermination.

Ces conclusions nous ont été suggérées tout-à-fait naturellement par l'expérience. Quand nous avons étudié par dilatométrie les produits peu condensés en carbone la descente totale du dilatomètre pouvait avoir des valeurs considérables (6 cm par exemple) et nous étions satisfaits de l'alignement des points obtenus en portant $\log (v_i - v_\infty)$. Mais ensuite nous avons eu affaire à des produits plus condensés en carbone, qui nous donnaient des contractions plus faibles, et c'était précisément ici que nous avions besoin de la plus grande précision possible ; nous pensons, en l'occurrence, au diméthyl-2, 3-époxy-2,3-butane, ou oxyde de tétraméthyléthylène. Nous avons constaté après des essais maintes fois répétés, en prenant autant de précautions et de soins qu'il est physiquement possible (entre autres, réglage du thermostat au $1/100^\circ$ à $-9,80^\circ$ C), la descente du dilatomètre étant assez faible l'indétermination du point infini est suffisamment grande pour faire passer les points calculés par anamorphose d'une limite de la trompette à l'autre. Cet état de choses nous empêchait de tracer une droite bien définie avec le point infini mesuré. Nous avons donc été amenés à chercher une méthode de calcul plus rationnelle de la constante de vitesse.

La méthode de calcul que nous avons finalement adoptée est celle des moindres carrés appliquée directement sur les valeurs v_i mesurées. La résolution d'un système de ce genre est donnée par J. DOMMANGET [30]. L'avantage principal de ce traitement est que v_∞ se trouve parmi les paramètres inconnus avec k_{exp} et $(v_0 - v_\infty)$ qui sont calculés à partir des données de l'expérience v_i . Les erreurs sur v_i sont données par le calcul de l'écart quadratique moyen et les erreurs sur les trois paramètres à partir de ce dernier et l'équation caractéristique.

**Résultats des mesures par dilatométrie
et calcul de la constante par la méthode des moindres carrés
pour l'hydratation acido-catalysée de l'oxyde de tétraméthyléthylène**

θ	HClO_4		k_{exp}
— 9°80 C	0,0182	0,0182	$0,0716 \pm 0,000345$
— 9°80 C	0,0182	0,1091	$0,0746 \pm 0,00095$
— 4°80 C	0,0182	0,0182	$0,097 \pm 0,00148$

Ce calcul nous a donné les meilleures constantes, avec leurs écarts, nous permettant ainsi d'effectuer une extrapolation rigoureusement contrôlée. Nous remercions tout particulièrement M. Gérard LAMATY, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences, pour l'aide importante qu'il nous a apportée dans la mise au point et la réalisation de ces calculs. Le principe, ainsi qu'un exemple numérique sont donnés dans l'appendice II.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — MÉTHODES ANALYTIQUES

Dosage des époxydes

Nous avons utilisé la même méthode de dosage des époxydes que celle utilisée par JULLIEN et PEYRON (PEYRON, *Thèse* [3]) auquel nous avons apporté une légère amélioration pour le point de virage acidimétrique.

La marche du dosage est la suivante : pour doser une solution environ 0,1 N : dans un bécher de 100 cc on place 10 cc de solution saturée de thiocyanate de potassium, 5 cc de HCl N et 20 cc de la solution à doser. On plonge les électrodes du pH mètre et on ajoute à la burette une solution de soude 0,2 N jusqu'au virage à la lecture pH 4 du pH mètre. On note le volume exact de soude utilisé. On effectue ensuite un dosage à blanc ; 10 cc de solution saturée de KCNS, 5 cc de HCl N et 20 cc de solvant sans époxyde, en général de l'eau-alcool 50 %. La différence entre le volume du dosage à blanc et le premier dosage donne la quantité de soude 0,2 N correspondant à l'époxyde. Cette méthode dose à 99 % tous les époxydes sauf ceux possédant un rapport k_2/k_3 trop faible, c'est-à-dire les époxydes contenant un carbone tertiaire.

Nous avons employé cette méthode de dosage pour suivre la concentration de l'époxyde dans la plupart des réactions baso-catalysées et certaines réactions acido-catalysées.

Hydratation baso-catalysée

A) *Mesures cinétiques par dosage* : mise en œuvre d'une cinétique.

On place dans un ballon jaugé une quantité d'époxyde correspondant à environ 0,2 N de solution finale. (La quantité exacte n'est pas importante, la réaction étant du premier ordre.)

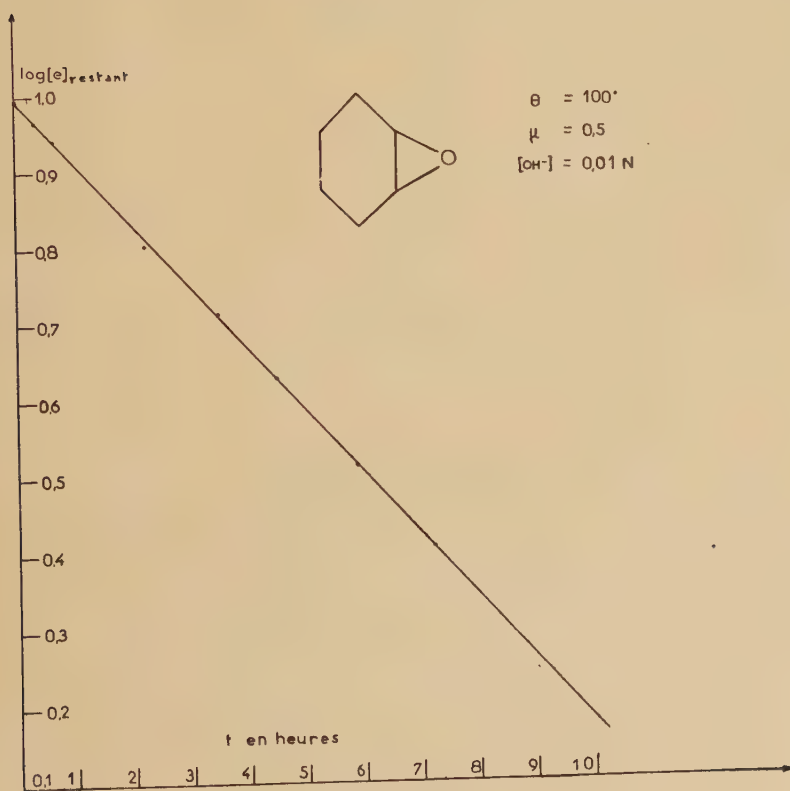
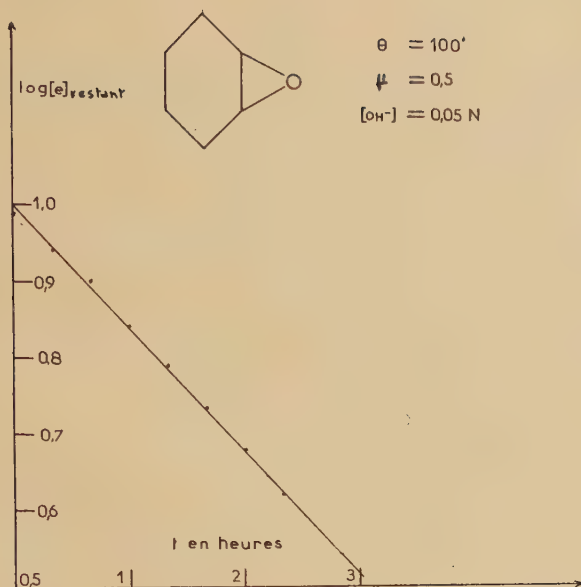
On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'alcool 95° à point d'ébullition constant. Dans un autre ballon on place le nombre de cc de soude exactement N/1 fraîchement préparée et exempte de carbonate pour donner la concentration finale désirée. On complète au trait de jauge avec une solution N/1 de perchlorate de sodium préparé par neutralisation de deux volumes égaux d'acide perchlorique et de soude, exactement 2 N. La solution alcoolique et la solution aqueuse sont mélangées et on place dans des ampoules un peu plus de 10 cc de la solution obtenue. Les ampoules sont scellées et mises à température dans un thermostat réglé au 0,1° C. Après 5 minutes environ de mise à température, on prélève une ampoule et on la refroidit, on l'ouvre et on prélève à la pipette de précision 10 cc de solution sur laquelle on effectue un dosage d'époxyde. Ceci est le premier point. A des intervalles réguliers, on prélève d'autres ampoules et on procède de la même façon. Le dosage à blanc s'effectue sur une solution préparée de la même façon que pour la cinétique mais sans époxyde.

L'avantage de procéder de la façon indiquée pour le solvant est de conserver à la fois la même proportion de solution organique quelle que soit la quantité d'époxyde utilisée et aussi de conserver toujours la même force ionique. La contraction qui résulte du mélange peut être mesurée une fois pour toute et une correction sur la concentration établie. Deux exemples de cinétiques obtenues sont donnés (p. 51).

B) *Mesures cinétiques par dilatométrie*

Ainsi que nous l'avons fait observer plus haut certains époxydes ne peuvent se doser convenablement par acidimétrie. Nous avons employé la technique dilatométrique pour ces corps, ainsi que pour deux autres dont nous ne disposons que d'assez peu en produit pur, les cis et trans époxy-2,3-butanés.

Pour les mesures de vitesses d'hydratation baso-catalysée relativement lentes (donnant tout le temps de préparer l'appareil sans évolution inadmissible de la réaction) un dilatomètre scellé est parfaitement approprié. Celui-ci consiste en un bulbe d'une contenance d'environ 25 cc., surmonté par un capillaire étalonné de 1 mm de diamètre et portant à sa partie inférieure un autre petit tube pouvant être scellé à la flamme.

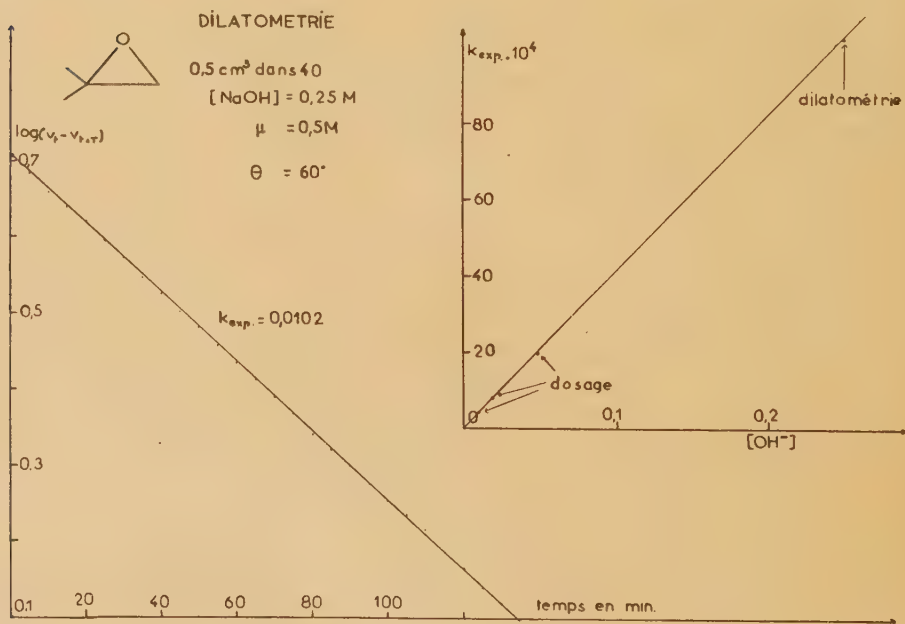


La solution est préparée comme indiquée précédemment et transvasée dans le dilatomètre qui est ensuite scellé à la flamme. En plaçant dans le thermostat, une certaine quantité de liquide sort par le haut du dilatomètre, et quand la thermostatisation est atteinte, on enlève le surplus du liquide en haut du capillaire et on repère le ménisque liquide au cathétomètre. On effectue ensuite des lectures de hauteur de ménisque à des intervalles de temps déterminé.

Pour empêcher l'évaporation et la dilution du liquide par le capillaire, une petite goutte d'huile de vaseline est placée sur le haut du capillaire, de préférence séparée du liquide par une bulle d'air pour faciliter la lecture et empêcher le mélange avec le liquide dilatométrique, qui pourrait conduire à des erreurs.

Si on ne dispose pas d'un thermostat pouvant se stabiliser au $1/100^e$ de degré on peut placer à côté du dilatomètre de mesure un autre dilatomètre identique mais ne contenant que le solvant pur. A chaque lecture on note la hauteur des deux dilatomètres à la fois et la lecture du dilatomètre de référence permet d'introduire sur la lecture du dilatomètre de mesure, une correction pour les fluctuations de température.

Un exemple de mesure dilatométrique est donné dans le tableau, ainsi que la droite obtenue en utilisant la méthode de calcul de GUGGENHEIM [20].



EXEMPLE DE MESURE DE VITESSE D'HYDRATATION BASO-CATALYSÉE
PAR DILATOMÉTRIE

(Méthode de Guggenheim)

Méthyl-2-époxy-1-2-propane					0,5 cc dans 40 cc						
NaOH = 0,25 M					μ — M/2					solvant — H ₂ O/EtOH « 50 »	
A	B	C	D	E	A'	B'	C'	D'	E'	F	G
0	9,18	+02	11,45	11,47	270	9,25	—05	6,42	6,37	5,10	7076
5	9,17	+03	11,18	11,21	275	9,25	—05	6,41	6,36	4,85	6857
10	9,19	+01	10,93	10,94	280	9,25	—05	6,40	6,35	4,59	6618
15	9,18	+02	10,68	10,70	285	9,25	—05	6,38	6,33	4,37	6405
20	9,15	+05	10,42	10,47	290	9,25	—05	6,36	6,31	4,16	6191
25	9,15	+05	10,19	10,24	295	9,25	—05	6,35	6,30	3,94	5955
30	9,14	+06	9,97	10,03	300	9,26	—06	6,34	6,28	3,75	5740
35	9,15	+05	9,77	9,82	305	9,25	—05	6,33	6,28	3,54	5490
40	9,16	+04	9,58	9,62	310	9,25	—05	6,32	6,27	3,35	5250
45	9,15	+05	9,38	9,43	315	9,24	—04	6,29	6,25	3,18	5024
50	9,15	+05	9,22	9,27	320	9,24	—04	6,28	6,24	3,03	4818
55	9,17	+03	9,08	9,11	325	9,24	—04	6,27	6,23	2,88	4594
60	9,20	00	8,94	8,94	330	9,23	—03	6,24	6,21	2,73	4362
65	9,18	+02	8,78	8,80	335	9,24	—04	6,25	6,21	2,59	4133
70	9,18	+02	8,64	8,66	340	9,23	—03	6,23	6,20	2,46	3909
75	9,19	+01	8,52	8,53	345	9,25	—05	2,24	2,10	2,34	3692
80	9,20	00	8,39	8,39	350	9,24	—04	6,23	6,19	2,20	3424
85	9,16	+04	8,25	8,29	355	9,23	—03	6,22	6,19	2,10	3222
90	9,16	+04	8,14	8,18	360	9,22	—02	6,20	6,18	2,00	3010
95	9,17	+03	8,03	8,06	365	9,23	—03	6,20	6,17	1,89	2765
100	9,20	00	7,95	7,95	370	9,24	—04	6,20	6,16	1,79	2529
105	9,22	—02	7,90	7,88	375	9,24	—04	6,19	6,15	1,73	2381
110	9,21	—01	7,79	7,78	380	9,25	—05	6,18	6,13	1,65	2175
115	9,22	—02	7,70	7,68	385	9,23	—03	6,19	6,16	1,52	1818
120	9,22	—02	7,63	7,61	390	9,24	—04	6,18	6,14	1,47	1673
125	9,21	—01	7,53	7,52	395	9,24	—04	6,18	6,14	1,38	1399
130	9,25	—05	7,51	7,52	400	9,24	—04	6,18	6,14	1,32	1206

Colonnes :

- A = temps en minutes, t
 B = lecture en cm du dilatomètre de référence
 C = correction à appliquer ; $\bar{v} - v$ du dilatomètre référence
 D = lecture en cm du dilatomètre de mesure
 E = lecture corrigée du dilatomètre de mesure
 A' = $t + T$ pour la mesure suivant méthode Guggenheim ($T = 270$)
 B' = lecture en cm du dilatomètre de référence
 C' = correction à appliquer
 D' = lecture en cm du dilatomètre de mesure
 E' = lecture corrigée du dilatomètre de mesure
 F' = $v - v_t + \tau =$ (colonne E) — (colonne J)
 G' = logarithme de colonne K

Remarques sur les méthodes dilatométriques. — Il est peut-être utile de rappeler ici le principe de la méthode dilatométrique. La littérature ne fait pas toujours ressortir le principe de départ et la relation physique de base qui le rend utilisable. Le fait essentiel réside dans l'additivité des volumes dans les mélanges. Soient deux liquides A et B de densité α et β . Si on prend une masse a de A et b de B, et on mélange, il se peut que le nouveau volume soit : $a/\alpha + b/\beta$. Cette additivité est souvent un fait, mais pas toujours. La contraction des mélanges eau-alcool est frappante. La dilatométrie ne donne des résultats satisfaisants que dans le cas de l'additivité. Cette additivité est d'ailleurs la condition physique suffisante, ce qui peut se voir aisément dans l'analyse ci-dessous.

Soit :

ρ = la densité de la solution du réactant pur ayant une concentration = c_0 ;

σ = la densité des produits en fin de réaction, concentration totale = c_0 .

Dans le cas de la dilatométrie, la masse totale m reste constante, le volume initial est $v_0 = m/\rho$; le volume final $v_\infty = \frac{m}{\sigma} = m/\sigma$.

A un temps t donné, nous avons un volume v_x , une masse m , si x est la quantité de réactif (ég. époxyde) restant, ce volume aurait pu être constitué en prenant des masses :

$\frac{mc}{c_0}$ de solution de concentration c_0 en réactif (époxyde) ayant une densité ρ ;

$\frac{m(c_0 - c)}{c_0}$ de solution de concentration c_0 en produits ayant densité σ .

Par le principe de l'additivité des volumes, le volume serait :

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{m c}{\rho c_0} + \frac{m (c_0 - c)}{\sigma c_0} \\ &= \frac{m}{c_0} \left(\frac{\sigma - \rho}{\rho \sigma} \right) + \frac{m}{\sigma} \end{aligned}$$

Nous voyons que le dernier terme $\frac{m}{\sigma}$ est justement le volume en fin de réaction v_∞ . D'où :

$$v_x - v_\infty = m \left(\frac{\sigma - \rho}{\rho \sigma} \right) \frac{c}{c_0}$$

Donc cette expression $v_x - v_\infty$ est proportionnelle à la fraction de produit ayant réagi,

$m \left(\frac{\sigma - \rho}{\rho \sigma} \right)$ étant une constante au cours de l'expérience.

Pour une réaction du premier ordre il est facile de démontrer que cette constante n'intervient pas dans le calcul de la constante des vitesses.

En effet :

$$c = c_0 e^{-kt}$$

$$v_x - v_\infty = m \left(\frac{\sigma - \rho}{\sigma \rho} \right) e^{-kt}$$

$$\text{Log } (v_x - v_\infty) = -kt + \text{Log } m \left(\frac{\sigma - \rho}{\sigma \rho} \right)$$

Or le terme $m \frac{\sigma - \rho}{\sigma \rho}$ est constant et n'affecte pas la pente de la droite obtenue.

Un autre détail de la méthode est la difficulté de la détermination du volume final. Pour les réactions lentes en effet, diverses erreurs expérimentales peuvent intervenir.

GUGGENHEIM [20] a imaginé une méthode permettant de se passer du volume en fin de réaction.

Soit T un intervalle de temps long par rapport au temps de demi-vie de la réaction et considérons les volumes aux temps t et $T + t$:

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

$$v_t - v_\infty = A e^{-kt}$$

$$c_T = c_0 e^{-kT}$$

$$v_T - v_\infty = A e^{-kT}$$

$$c_{t+T} = c_0 e^{-k(t+T)}$$

$$v_{t+T} - v_\infty = A e^{-k(t+T)}$$

$$\text{avec } A = m \left(\frac{\sigma - \rho}{\sigma \rho} \right)$$

donc :

$$v_t - v_{t+T} = A e^{-kt} (1 - e^{-kT})$$

Or le terme $1 - e^{-kT}$ ne dépend pas de t et on aura :

$$\log (v_t - v_{t+T}) = -kt + B$$

avec :

$$B = \log \left\{ A (1 - e^{-kT}) \right\} = \text{Cte}$$

Nous avons employé cette méthode pour certaines réactions lentes. L'exemple donné montre l'application.

Hydratation acido-catalysée

Mesure par dilatométrie

APPAREIL DE MESURE : Nous avons utilisé la méthode de mesure par dilatométrie dans la suite des études que nous avons poursuivies sur ces réactions. Ces réactions très rapides, ne pouvaient être suivies que d'une façon très approximative par dosage, étant donné la nécessité d'opérer à basse température (-14 à -16°C). La précision sur la constante de vitesse obtenue par dilatométrie est la même qu'avec les réactions par la soude ($\pm 1/2\%$).

La photo ci-contre représente l'appareil utilisé. La solution d'époxyde dans le solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ « 50 » est placée dans la chambre de mélange et l'acide perchlorique dans la chambre supérieure, les deux robinets A et B étant fermés. Après mise à température on ouvre B, on applique une pression d'air par le haut du tube capillaire et on ouvre A. Le courant de gaz effectue le mélange de la solution qui est ensuite entraînée dans le dilatomètre jusqu'au haut du capillaire. La contraction est suivie au cathétomètre.

PRÉPARATION DES SOLUTIONS. — Dans un ballon jaugé de 50 cc on place 25 cc d'eau bidistillée, environ 10 cc d'alcool 95° à point d'ébullition constant, une quantité d'époxyde convenable, généralement $1/2$ à 1 cc et on complète au trait de jauge avec l'alcool 95° . On prépare en outre une solution N/5 d'acide perchlorique dans l'eau alcool 50 : on place dans un ballon 25 cc d'alcool 95° , on ajoute 10 cc d'acide perchlorique normal étalonné, et on complète au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

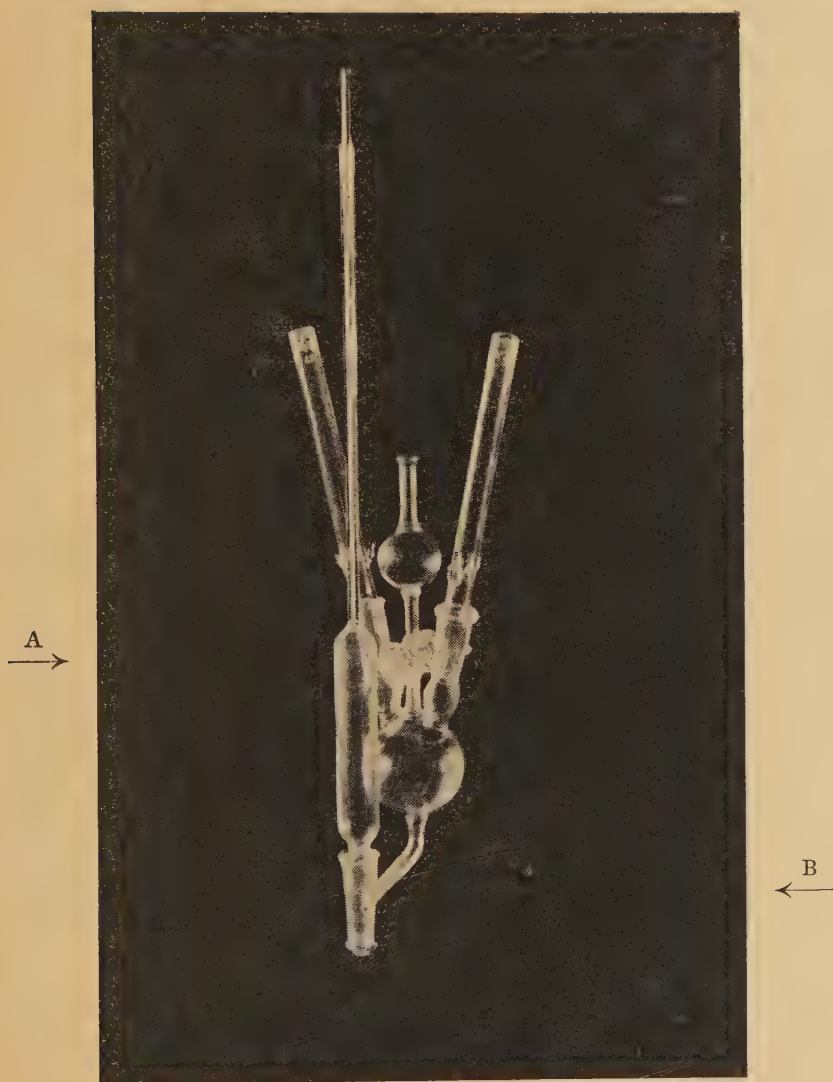
Chlorhydratation

Détails expérimentaux des mesures

Les mesures ont été réalisées dans un vase clos dans lequel on peut passer une électrode de verre et l'extrémité d'un pont au KNO_3 dans $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ « 50 » qui relie le vase de mesure à une électrode de référence constituée par un fil d'argent chloré électrolytiquement et plongée dans une solution M/2 de KCl dans le même solvant. Nous avons préalablement vérifié la linéarité du potentiel de la pile avec le pH dans ce solvant.

Le point d'étalonnage est le pH calculé d'une solution M/100 de HCl dans l'eau alcool. La question du coefficient d'activité a été négligé après que nous ayons vérifié que la correction qu'elle entraînerait dans les mesures effectuées serait négligeable par rapport aux grandeurs que nous tentons de mettre en évidence.

En portant le pH en fonction du temps sur un graphique nous observons toujours une droite entre pH 2 et 4,5,



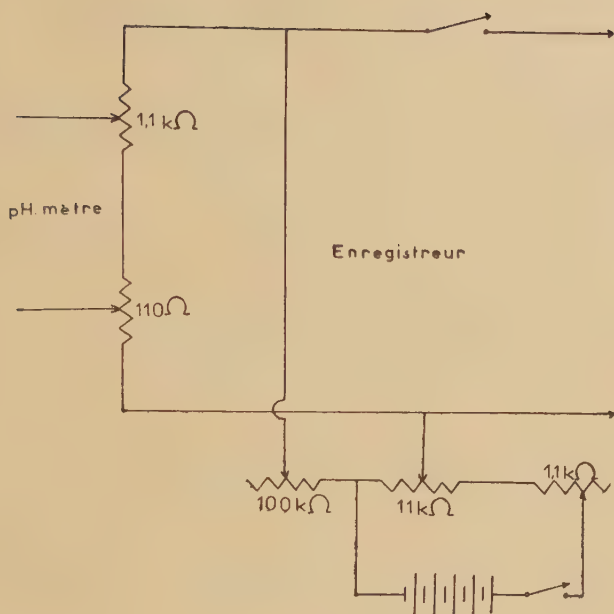
Dilatometre pour mesures
des vitesses d'hydratation acido-catalysée

POTENTIOMÉTRIE PAR ENREGISTREMENT DU pH. — Avec la méthode décrite dans le précédent paragraphe utilisant le pH mètre Philips GM 449I repérant le pH par méthode de zéro, on ajustait la lecture de pH à une certaine valeur sur l'appareil et on mesurait le temps auquel l'appareil de mesure (en l'instance, un trèfle cathodique) passait par le point de déflexion nulle. Cette façon de procéder avait l'inconvénient de nécessiter deux opérateurs pour les cinétiques rapides. Nous avons opéré à 27° à des concentrations en ions chlorure comprise entre 0,1 et 0,2 M. Les vitesses sont considérables, pour l'époxy-cyclohexane $\text{Cl}^-k_{\text{exp}} = 175$ à $\text{Cl}^- = 0,0838$ en $\text{min}^{-1} \text{mol}^{-2} \text{lit}^{-2}$. $e_0 = 0,194$; ceci représente un $\frac{\text{dpH}}{\text{dt}} = 1,24 \text{ pH/m}$. Nous avons expliqué

ailleurs la nécessité d'avoir une concentration en ions Cl^- plus grande que molaire. Ces considérations nous ont amené à abaisser la température et enregistrer le pH directement. Nous possédons dans le laboratoire un enregistreur Philips PR 2200 et le pH mètre à lecture directe PR 9400 de la même maison.

L'enregistreur est adapté pour une gamme de lecture très étendue et le pH mètre à lecture directe est pourvu d'une sortie à basse impédance pour le couplage avec l'enregistreur. La liaison entre la sortie du pH mètre et l'enregistreur doit se faire par un quadripole passif. L'enregistrement est fait directement en mv.

ÉTALONNAGE DE LA CHAÎNE DE MESURES. — Le couple de mesure est constitué par une électrode de verre et soit une électrode de calomel saturé, soit une électrode d'argent — chlorure d'argent. L'étalonnage se fait comme d'habitude avec des solutions tampons, on peut ainsi étalonner la lecture du pH mètre, qui comporte un correcteur de température en unités de pH (*N.B.* — Les solutions tampons ont la même force ionique qu'utilisées pendant les mesures.) Une fois cet étalonnage effectué on met le correcteur de température sur la lecture 2° centigrades (l'exactitude de ce correcteur a été vérifiée par des mesures de force électromotrice). On branche ensuite aux bornes d'entrée du pH mètre une source de force électromotrice connue, obtenue d'un potentiomètre étalonné lui-même sur une pile étalon. On branche l'enregistreur, et à l'aide des résistances variables du quadripole passif, on ajuste la déflexion de l'enregistreur pour donner la lecture exacte en mv. Le quadripole passif possède en outre une source de force électromotrice indépendante qui est d'une impédance suffisante pour ne pas faire varier l'impédance de sortie du quadripole vis-à-vis de l'enregistreur, et de résistance interne appropriée pour effectuer un décalage d'origine des lectures de l'enregistreur sans toucher aux lectures de cadran du pH mètre. Le schéma de montage est donné dans la figure ci-après.



PRÉPARATION DES SOLUTIONS ET EXÉCUTION DES CINÉTIQUES.

— Dans le cas des mesures de vitesse de chlorhydratation par enregistrement du pH nous avons opéré à des concentrations en ions chlorure de 1,536 M, à 20°. Le solvant est toujours l'eau-alcool 95° (50%). La concentration acide initiale était de 0,01 M, la quantité d'époxyde mise en œuvre était de 1/2 ou 1 cc. On verse donc dans une fiole jaugée de 50 cc 20 cc de solution de chlorure de sodium 3,84 M. On ajoute 1/2 cc d'acide perchlorique normal (solution aqueuse) et 45 cc d'eau bi-distillée. On complète à 49,5 ou 49 cc, suivant la quantité d'époxyde utilisée. Cette solution est placée dans un vase de dosage hermétique, muni d'un agitateur magnétique (dans notre cas nous avons utilisé l'appareillage fourni par « Metrohm ») auquel on peut adapter l'électrode de verre et l'électrode de référence; le vase à dosage qui est équipé d'un thermomètre au 1/10° est immergé dans un récipient où circule le liquide d'un thermostat. Pendant ce temps on ajuste le décaleur d'origine de l'enregistreur sur le zéro de l'échelle. Quand la température de la solution s'est stabilisée et après un dernier ajustage du décaleur d'origine, on prélève avec une seringue hypodermique 1 ou 1/2 cc de produit, on pèse la seringue pleine avec son aiguille on projette ensuite l'époxyde dans la solution, agitée, dans le vase de dosage, et on repèse ensuite la seringue vide. La différence de poids donne la quantité exacte de produit mis en œuvre, ce qui est

important dans ce cas. La réaction démarre tout de suite, et la variation de force électro-motrice avec le temps est enregistrée sans plus de difficulté.

Le calcul de la constante s'effectue d'après la pente de la droite obtenue en mv/min à partir de l'équation suivante :

$$k = \frac{E}{t} \cdot \frac{F/RT}{e_0 Cl_0}$$

$R = 8,315$ joules

$F = 96.494$ coulombs

$T =$ température absolue

$E =$ différence de f.e.m. en volts

à 20° F/RT a la valeur 42,2 joules⁻¹.

Mesure du rapport ester/diol

Principe de la mesure

Nous voyons que d'après les relations (8), p. 27.

$$\frac{d [\text{chlorhydrine}]}{d [\text{diol}]} = \frac{k_2}{k_3} [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots (1)$$

pour un époxyde auquel on assigne un mécanisme bimoléculaire, et, d'après les équations (2), p. 25.

$$\frac{d [\text{chlorhydrine}]}{d [\text{diol}]} = \frac{k_4}{k_5} [\text{Cl}^-] \dots\dots\dots (2)$$

pour un époxyde assigné à un mécanisme unimoléculaire.

Nous voyons que le rapport est de constantes cinétiques pures et indépendantes du mécanisme supposé a priori.

Pour utiliser cette relation nous remarquons que :

$$\frac{d [\text{chlorhydrine}]}{d [\text{diol}]} = - \frac{d [\text{Cl}^-]}{d [\text{diol}]} = \frac{k_2}{k_3} [\text{Cl}^-]$$

Ceci peut s'écrire :

$$- d \text{ Log } [\text{Cl}^-] = \frac{k_2}{k_3} d [\text{diol}]$$

Une intégration donne :

$$\text{Log } [\text{Cl}^-] = - \frac{k_2}{k_3} [\text{diol}] + \text{cte.}$$

Conditions initiales :

au début de réaction :

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_0; [\text{diol}] = 0$$

L'équation intégrée est donc :

$$\text{Log} \frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]} = \frac{k_2}{k_3} [\text{diol}]$$

or :

$$\begin{aligned} [\text{diol}] &= [e]_0 - [\text{chlorhydrine}] \\ &= [e]_0 - ([\text{Cl}^-]_0 - [\text{Cl}^-]) \end{aligned}$$

Donc :

$$\text{Log} \frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]} = \frac{k_2}{k_3} \left\{ [e]_0 - ([\text{Cl}^-]_0 - [\text{Cl}^-]) \right\} \dots\dots\dots (3)$$

On peut se servir de cette relation pour la mesure de k_2/k_3 ; elle est valable au cours de la réaction, est indépendante de t , et en particulier elle est valable en fin de réaction.

Dans certaines conditions il est possible de simplifier cette dernière relation. Les conditions opératoires à respecter sont données dans le paragraphe suivant. Ces conditions sont telles que :

$$[\text{chlorhydrine}] \ll [\text{Cl}^-]_0$$

Posons :

$$[\text{chlorhydrine}] = x$$

La relation 3 devient :

$$\text{Log} \frac{[\text{Cl}^-]_0 - x}{[\text{Cl}^-]_0} = - \frac{k_2}{k_3} (e_0 - x)$$

ou :

$$\text{Log} \left(1 - \frac{x}{[\text{Cl}^-]_0} \right) = - \frac{k_2}{k_3} (e_0 - x) \dots\dots\dots (4)$$

Si $1 - \frac{x}{[\text{Cl}^-]_0} < 1$, (nous savons dans notre cas que x est

petit devant $[\text{Cl}^-]_0$ dont $0 < \frac{x}{[\text{Cl}^-]_0} < 1$),

cette expression peut s'écrire, en première approximation, en développant le logarithme en série de Taylor :

$$\frac{x}{[\text{Cl}^-]_0} = \frac{k_2}{k_3} (e_0 - x)$$

ou encore :

$$\frac{x}{(e_0 - x)} = \frac{k_2}{k_3} [Cl^-]_0 \dots\dots\dots (5)$$

Cette relation est celle utilisée par JULIEN, MOUSSERON et PEYRON qui l'ont déduite directement de la relation (2), en supposant

$$[Cl^-] = \text{constante} = [Cl^-]_0$$

Nous verrons que dans les conditions opératoires utilisées une précision suffisante est obtenue par utilisation de la dernière relation.

En effet, en opérant avec :

$$\begin{aligned} [Cl^-]_0 &= 1,536 \text{ M} \\ [e_0] &= 0,0291 \text{ M} \end{aligned}$$

on obtient par dosage :

$$x = 0,01175, \quad \frac{x}{[Cl^-]_0} = 7,65 \times 10^{-3}$$

le deuxième terme de la série de Taylor aura la valeur de $0,03 \times 10^{-3}$, c'est-à-dire moins de 0,5 % de la valeur du premier terme ; par conséquent, les relations simplifiées peuvent être utilisées ici.

Nous avons montré, par cette analyse, la validité de la relation ester/diol de PEYRON et la possibilité de l'extension de son application dans des domaines de conditions moins restrictives par l'utilisation de la relation exacte 3.

Méthode de mesure

Dans un vase à dosage thermostaté à 20° C, on place 50 cm³ de solvant H₂O/EtOH « 50 », contenant des ions chlorure en concentration 1,536 M et de l'acide perchlorique à la concentration 0,02 M. Dans le vase à dosage plongent une électrode de verre et une électrode de référence. On effectue un dosage à blanc et on détermine le meilleur point équivalent (dpH/dv = maximum). Dans un deuxième dosage, on utilise la même solution, mais après thermostatisation on ajoute une quantité bien déterminée d'époxyde. En titrant avec la même soude jusqu'au même point équivalent, on obtient la quantité d'acide restant après la réaction avec l'époxyde. La différence avec le chiffre obtenu par le premier dosage donne la quantité d'acide correspondant à la quantité de chlorhydrine formée.

Avec 0,1455 g d'oxyde de tétraméthyléthylène dans les solutions de concentrations données plus haut nous avons calculé $k_4/k_5 = 0,441$.

II. — OBTENTION DE PRODUITS

ÉPOXYÉTHANE :

Le produit utilisé est un produit Prolabo livré en ampoules de 50 cc ; nous avons rectifié ce produit par distillation. Le produit obtenu donnait au dosage une pureté de 99 %.

Eb : 12°5.

ÉPOXYPROPANE :

Ce corps nous a été fourni par M. MOUSSERON et sa rectification a été faite de la même manière.

Eb : 35°.

MÉTHYL-2-ÉPOXY-1-2-PROPANE

Nous avons adopté une méthode donnée par WILSON et LUCAS [27] pour la préparation des époxybutanes 2-3. On part du tertio-butanol que l'on déshydrate par l'acide sulfurique (200 g d'alcool et 15 ml de SO_4H_2). L'isobutène formé est condensé dans un réfrigérant dans lequel on fait circuler de l'alcool à -30°C . Un volume connu est prélevé et mis en tube scellé pour une pesée. Ceci nous donne une idée grossière de la densité à la température où nous opérons. WILSON et LUCAS utilisaient de l'hypochlorite de calcium à 69 % de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, mais nous n'avons pas pu obtenir un chlorure de chaux aussi pur. Nous avons utilisé l'eau de javel concentrée du commerce à 48° chlorométriques. Dans un ballon à trois tubulures on introduit l'hypochlorite refroidi à -15° et l'alcène. On verse de l'acide acétique pour libérer l'acide hypochloreux. La chlorhydrine formée est fractionnée. $\text{Eb}_{60} = 65^\circ\text{C}$. On trouve une proportion appréciable de dérivé dichloré. Dans le cas de la préparation de l'oxyde d'isobutylène nous disposons de quantités suffisantes de produits de départ pour ne pas nous soucier de cette réaction parasite. La chlorhydrine est traitée par la potasse concentrée, maintenue à 90° . L'oxyde qui bout à 50° est condensé dans un réfrigérant à -15° . Ceci a l'avantage de retenir l'eau entraînée, sous forme de glace. Quatre opérations sur environ 100 g d'isobutène nous ont donné 60 g d'époxyde pur, rectifié à la colonne, point d'ébullition constant. $\text{Eb}_{760} = 50^\circ$.

2-3-ÉPOXYBUTANE, CIS ET TRANS

Nous disposons des butènes-2-3 cis et trans séparés, mais ces produits sont rares et difficiles à obtenir. Nous nous sommes donc posé le problème d'améliorer le rendement de la réaction en chlorhydrine. L'action de l'eau de javel donne beaucoup de produit dichloré

à cause de la forte concentration en chlorure. Nous avons donc tenté de préparer l'hypochlorite à l'état pur, et dans une concentration suffisante pour que la réaction soit pratique. Nous avons par conséquent déchloré la solution d'eau de javel à 48° chlorométrique par l'oxyde d'argent fraîchement précipité. Le dosage simultané de l'hypochlorite et des ions chlorure montrait que nous avions ainsi éliminé la plus grande partie des ions chlorure à l'état libre. La solution ainsi obtenue a été utilisée comme dans la préparation précédente. Les chlorhydrines obtenues ont été fractionnées et traitées par la soude de la même façon. Les oxydes obtenus sont fractionnés dans une colonne à trois plateaux théoriques ; leurs points d'ébullition et leurs indices sont en accord avec ceux de la littérature.

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{\text{cis}} &= 61^{\circ} & \text{Eb}_{\text{trans}} &= 53-54^{\circ}. \\ n_{\text{D}} \text{ (trans)} &= 1,3736 & n_{\text{D}} \text{ (cis)} &= 1,3826 \end{aligned}$$

DIMÉTHYL-2-3-ÉPOXY-2-3-BUTANE

La méthode de DELACRE [28] nous a donné du produit impur, souillé de quantités considérables de pinacolone. Nous avons repris cette préparation, en ménageant les étapes susceptibles de donner la pinacolone ; en effet, on ne peut séparer par distillation l'oxyde de la cétone. Au lieu de traiter le pinacol par HCl gazeux directement, nous avons dissous le pinacol anhydre dans le benzène et le gaz chlorhydrique est passé dans la solution au reflux. Ceci a l'avantage d'éliminer l'eau dès sa formation ; on sait, en effet, que la chlorhydrine, chauffée en présence d'eau donne de la pinacolone. Quand la quantité d'eau théorique a été recueillie dans le séparateur d'eau, on chasse le benzène, et la chlorhydrine est rectifiée sous vide. Cette méthode a été mise au point par J. DELHOSTE [31]. Le traitement par la potasse a été fait dans l'eau, à froid ; le produit est extrait et rectifié. L'oxyde ainsi obtenu est d'une pureté satisfaisante : $\text{Eb}_{760} = 90,0^{\circ} \text{C}$. L'analyse par chromatographie en phase vapeur et les spectres I.R. suggèrent la présence de moins de 2 % de pinacolone. Il nous a été impossible par distillation d'éliminer complètement ce produit.

APPENDICE I

Les équations différentielles fondamentales pour la chlorhydratation et l'hydratation compétitives sont :

$$[\text{époxyde}] = y \quad [\text{Cl}^-] = u \quad [\text{H}^+] = x$$

$$-\frac{dy}{dt} = k_3 y x + k_2 y x u \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$-\frac{dx}{dt} = -\frac{du}{dt} = k_2 y x u \quad \dots\dots\dots (2)$$

Nous voulons éliminer y de ces équations.

En dérivant (2) par rapport à t nous avons :

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = k_2 \left\{ \left(\frac{dx}{dt} \right) \left(x + u \right) y + \frac{dy}{dt} x u \right\}$$

En utilisant la valeur de y donnée par (2) et en utilisant (1) pour dy/dt nous obtenons :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{x} \right) - x \frac{dx}{dt} (k_3 + k_2 u) \quad \dots (3)$$

Notons que u a été considéré comme variable.

Si nous avons éliminé u de ces équations nous aurions obtenu :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \left(\frac{1}{y} + \frac{1}{x} \right) - x \frac{dx}{dt} (k_3 + k_2 y) \quad \dots\dots (4)$$

Les équations (3) ou (4) ne sont pas intégrables ; nous ne pouvons aller plus loin sans autre approximation. Nous considérons l'équation (3) et nous faisons les approximations suivantes : $1/u$ est négligeable devant $1/x$ et disparaît ainsi du premier membre ; dans le deuxième membre, u , qui en fait varie peu, est considéré comme constante et égal à Cl^-_0 .

Nous pouvons donc écrire (3) :

$$-\frac{d^2x}{dt^2} = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \frac{1}{x} - (k_3 + k_2 [Cl^-]_0) x \frac{dx}{dt} \quad \dots\dots\dots (5)$$

Cette équation est de la forme :

$$x'' = \frac{x'^2}{x} + A x x' \quad \dots\dots\dots (6)$$

avec :

$$A = - (k_3 + k_2 [Cl^-]_0) \quad \dots\dots\dots (7)$$

Ce qui donne :

$$x x'' - x'^2 = A x' x^2$$

ou

$$\frac{x x'' - x'^2}{x^2} = A x'$$

Notons que le premier terme est la dérivée de x'/x :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{x'}{x} \right) &= A x'; & d \left(\frac{x'}{x} \right) &= A x' dt = A dx \\ \frac{x'}{x} &= A x + p \\ x' &= A x^2 + p x \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

p est la constante d'intégration ; une deuxième intégration donne :

$$A dt = \frac{dx}{x (x + p/A)}$$

Par décomposition en fraction rationnelle :

$$\begin{aligned} p dt &= \frac{dx}{x} - \frac{dx}{x + p/A} \\ p t &= \text{Log } x - \text{Log } (x + p/A) + q \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

Condition aux limites :

$$t = 0 \quad x = x_0$$

d'où :

$$q = \text{Log} \left(\frac{x_0 + p/A}{x_0} \right)$$

L'équation (9) devient :

$$pt = \text{Log} \left\{ \frac{x}{x + p/A} \cdot \frac{x_0 + p/A}{x_0} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

Valeur de la constante d'intégration, p (éq. 8).

Notons que quand $t = 0 \quad x = x_0$:

$$-\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = k_2 e_0 x_0 \text{Cl}^-_0$$

d'où :

$$\begin{aligned} k_2 e_0 x_0 \text{Cl}^-_0 &= Ax_0^2 + p x_0 \\ p &= k_3 x_0 - k_2 \text{Cl}^-_0 (e_0 - x_0) \end{aligned}$$

L'équation (8) peut s'écrire :

$$\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = Ax + p = -(k_3 + k_2 \text{Cl}_0) x + \left[k_3 x_0 - k_2 \text{Cl}_0 (e_0 - x_0) \right]$$

ou encore :

$$\frac{d}{dt} \text{Log} \left(\frac{1}{x} \right) = k_2 \left\{ \text{Cl}_0 \left[e_0 - (x_0 - x) \right] - \frac{k_3}{k_2} (x_0 - x) \right\} \dots (11)$$

APPENDICE II

CALCUL d'une CONSTANCE de VITESSE de PREMIER ORDRE SUR LA BASE DU PRINCIPE DES MOINDRES CARRÉS APPLIQUÉE A UNE FONCTION EXPONENTIELLE

Notre cas concerne une réaction du premier ordre obéissant par conséquent à une loi exponentielle. La hauteur du ménisque où le volume peut donc s'exprimer par :

$$v_t = a + b e^{-kt} \dots\dots\dots (4)$$

a = volume quand tout le produit a réagi correspond à V_∞ ;

b peut être positif s'il s'agit d'une contraction ou négatif s'il s'agit d'une dilatation.

a + b correspond au volume des réactants purs.

Seuls les v_{ti} sont supposés entachés d'erreurs, les t sont supposés exacts.

Pour que la solution soit conforme au principe des moindres carrés, les coefficients a, b, k doivent être tels que :

$$\sum_i (v_i - v_{i \text{ cal}})^2 = \text{minimum} \dots\dots\dots (5)$$

ce qui s'écrira :

$$\sum_i (v_i - a - b e^{-kt_i})^2 = \text{minimum} \dots\dots\dots (6)$$

Cette condition est satisfaite lorsque les trois dérivées partielles par rapport à a , b et k sont nulles, ce qui conduit au système suivant :

$$\begin{aligned} a n &+ b \sum e^{-kt_i} = \sum v_{t_i} \\ a \sum e^{-kt_i} &+ b \sum e^{-2kt_i} = \sum v_{t_i} e^{-kt_i} \\ a \sum -t_i e^{-kt_i} &+ b \sum t_i e^{-2kt_i} = \sum -v_{t_i} e^{-kt_i} \quad \dots (7) \end{aligned}$$

Ces trois équations étant linéaires en a et b , leur compatibilité s'exprime par le fait que le déterminant de ces équations est égal à zéro. Ceci revient à une équation à une seule inconnue, soit k .

Une analyse complète que nous ne donnons pas ici (voir DOM-MANGET) montre que cette condition est obtenue pour :

$$F^2(k) = \frac{n Q - P^2}{R^2} = \text{maximum} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ou :

$$\begin{aligned} P &= \sum_i e^{-kt_i} \\ Q &= \sum_i e^{-2kt_i} \\ R &= \sum_i V_i e^{-kt_i} \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} V_i &= v_i - \bar{v} \\ \bar{v} &= \frac{\sum_i v_i}{n} \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

ces deux dernières transformations correspondant à un changement d'axes d'ordonnées. Dans ces axes l'équation représentative s'écrit :

$$\begin{aligned} V &= A' + b e^{-kt} \\ A' &= a - \bar{v} \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

Détermination de k donnant le maximum de $F^2(k)$

Nous calculons d'abord une valeur approchée de la constante k , soit par le logarithme, soit par la méthode de SCHMITT [30] basée sur la relation :

$$e^{-hk} = \frac{V_{i+2h} - V_{i+h}}{V_{i+h} - V_i} \quad \dots\dots\dots (11)$$

appliquée à des ordonnées équidistantes. D'après la dispersion des points sur la courbe expérimentale on choisira deux autres valeurs de k équidistantes de la première. On calcule ensuite les valeurs de $F^2(k_1)$, $F^2(k_2)$, $F^2(k_3)$ correspondant à ces trois valeurs choisies.

L'interpolation parabolique à partir de ces trois valeurs nous donnera la valeur de $k = k_4$ correspondant au maximum de la fonction $F^2(k)$. Si on assimile $F^2(k)$ à une parabole celle-ci peut s'écrire :

$$F^2(k) = a \alpha^2 + b \alpha + c$$

ou :

$$\alpha = \frac{k_2 - k}{\Delta} \dots\dots\dots (12)$$

Δ = équidistance des abscisses k_1, k_2, k_3 .

La valeur de α pour le maximum de F^2 est :

$$\alpha = -\frac{b}{2a} \Delta \dots\dots\dots (13)$$

$-\frac{b}{2a}$ sont donnés par l'expression matricielle

$$\begin{vmatrix} -b & 2a \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} F^2(k_1) & F^2(k_2) & F^2(k_3) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} +0,5 & 1,0 \\ 0 & -2,0 \\ -0,5 & 1,0 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (14)$$

La nouvelle et finale valeur de k correspondant au maximum de la fonction est donc :

$$k_4 = k_2 - \alpha \dots\dots\dots (15)$$

Dans notre cas nous avons pu profiter du fait que les abscisses étaient équidistantes : les fonctions P , Q , R et $F^2(k)$ relatives à l'exponentielle de régression se simplifient notablement.

Si on pose r = équidistance des abscisses (raison de la progression géométrique),

et qu'on écrive :

$$X = \frac{x}{r}$$

on trouve :

$$\left. \begin{aligned} P &= \sum A^{X_1} = A^{X_1} g^- \\ Q &= \sum A^{2X_1} = A^{2X_1} g^+ g^- \\ R &= \sum V_i A^{X_1} = A^{X_1} f \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (16)$$

ou :

$$\begin{aligned} A &= e^{-kr} \\ g^+ &= \frac{A^n + 1}{A + 1} \\ g^- &= \frac{A^n - 1}{A - 1} \\ f &= \sum_i V_i A^{i-1} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

On obtient donc :

$$F^2(k) = \frac{R^2}{n Q - P^2} = \frac{f^2}{(n g^+ - g^-) g^-} \dots (18)$$

Ces simplifications rendent les calculs plus aisés.

Avec la nouvelle valeur de $k = k_4$ ainsi obtenue il faut refaire le calcul de P , Q et R ainsi que $F^2(k_4)$.

Calcul de a et b.

Ces paramètres sont donnés par les équations :

$$\begin{aligned} A n + b P &= 0 \\ A P + b Q &= R \end{aligned} \dots\dots\dots (19)$$

tirés de la relation (7). Si on a calculé $F^2(k_4)$ nous avons aussi par substitution :

$$\begin{aligned} A' &= - \frac{F^2(k_4) P}{R} \\ b &= \frac{F^2(k_4) n}{R} \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

a est donné alors par la relation (10).

Une fois les trois valeurs de k , a et b obtenues, il faut calculer les v_{ti} (cal) à partir de l'équation fondamentale :

$$v_{i \text{ cal}} = a + b e^{-k_4 t_i}$$

on forme les différences :

$$(v_i - v_{i \text{ cal}})$$

et les carrés.

L'écart type sur les ordonnées y est donné alors par :

$$\sqrt{\frac{(v_i - v_{i \text{ cal}})^2}{n - 3}} \dots\dots\dots (21)$$

puisque l'équation comporte trois paramètres a , b , k .

Ecart type sur a , b , k .

Pour une exponentielle de régression de v_t en t , ce qui est notre cas, par différenciation totale de 4 on obtient :

$$\left| \begin{array}{c} da \\ + e^{-kt_i} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} db \\ + bt_i e^{-kt_i} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} dk \\ - bt_i^2 e^{-kt_i} \end{array} \right| = d v_i \dots (22)$$

Si on écrit les équations normales qui donnent la condition des moindres carrés on obtient trois équations dont la matrice est A_y :

$$A_y = \left\| \begin{array}{ccc} n & \Sigma e^{-kt_i} & b \Sigma t_i e^{-kt_i} \\ \Sigma & \Sigma e^{-2kt_i} & b \Sigma t_i e^{-2kt_i} \\ b \Sigma & b \Sigma t_i e^{-2kt_i} & b^2 \Sigma t_i^2 e^{-2kt_i} \end{array} \right\| \quad (23)$$

L'inverse de cette matrice fournit les écarts types sur a , b , et k .

Si on appelle Q_y l'inverse de cette matrice, les éléments Q_{ii} multipliés par ε_y donnent les écarts types :

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= Q_{11} \varepsilon_y \\ \varepsilon_b &= Q_{22} \varepsilon_y \dots\dots\dots (24) \\ \varepsilon_k &= Q_{33} \varepsilon_y \end{aligned}$$

Pratiquement on calcule les mineurs de A_y , le déterminant $|A_y|$ la matrice adjointe a_y de A_y pour avoir les Q_{ii} .

Un exemple de calcul est donné dans le tableau ci après :

DÉTERMINATION
D'UNE CONSTANTE DE VITESSE DE PREMIER ORDRE
PAR LA FONCTION EXPONENTIELLE DE RÉGRESSION de v en t
dans l'équation

$$v = v_{\infty} - (v_0 - v_{\infty}) e^{-kt}$$

suivie du

CALCUL D'ERREUR SUR LA CONSTANTE DE VITESSE, k ,
par la méthode des moindres carrés sur la courbe exponentielle

Cas de la mesure par dilatométrie du



à $\theta = -4,80^\circ$

$\mu = 0,0182$

$[\text{HClO}_4] = 0,0182$

t = temps en minutes

v_t = lectures du dilatomètre

t	V ₁	V ₁		k ₁ = 0,090 Log A = 0,0390864 A = 0,913932		k ₂ = 0,100 Log A = 0,0434293 A = 0,9048375		k ₃ = 0,110 Log A = 0,04777229 A = 0,895834	
		A ¹⁻¹	A ¹⁻¹ V ₁	A ¹⁻¹	A ¹⁻¹ V ₁	A ¹⁻¹	A ¹⁻¹ V ₁	A ¹⁻¹	A ¹⁻¹ V ₁
1	11,47	1,000000	+2,3545	1,000000	+2,3545	1,000000	+2,3545	1,000000	+2,3545
2	11,08	0,913932	1,786280	0,9048375	1,768506	0,895834	1,750908	0,895834	1,750908
3	10,74	0,833272	1,356899	0,818731	1,330028	0,802519	1,303692	0,802519	1,303692
4	10,39	0,763382	0,972930	0,740818	0,944172	0,718923	0,926767	0,718923	0,926767
5	10,07	0,697679	0,665935	0,670320	0,639820	0,644036	0,614732	0,614732	0,614732
6	9,78	0,637631	0,423706	0,406531	0,403040	0,403040	0,383375	0,383375	0,383375
7	9,58	0,582751	0,270688	0,254923	0,254923	0,254923	0,240077	0,240077	0,240077
8	9,31	0,532595	0,103590	0,096586	0,096586	0,096586	0,090056	0,090056	0,090056
9	9,10	0,486756	-0,007545	0,449329	-0,006965	0,449329	-0,006429	0,449329	-0,006429
10	8,92	0,444862	0,036970	0,406570	0,079484	0,371576	0,072643	0,371576	0,072643
11	8,73	0,406573	0,136734	0,367880	0,141818	0,332871	0,128322	0,332871	0,128322
12	8,57	0,371580	0,202697	0,332871	0,181581	0,298197	0,162666	0,298197	0,162666
13	8,44	0,339599	0,229398	0,301194	0,203456	0,267135	0,180450	0,267135	0,180450
14	8,31	0,310371	0,250004	0,272532	0,219524	0,239308	0,192763	0,239308	0,192763
15	8,19	0,283658	0,262525	0,246597	0,228225	0,214381	0,198410	0,214381	0,198410
16	8,09	0,259244	0,265855	0,223130	0,228820	0,192049	0,198946	0,192049	0,198946
17	8,00	0,236931	0,264296	0,201897	0,225216	0,172044	0,191915	0,172044	0,191915
18	7,92	0,216539	0,258872	0,182684	0,218399	0,154123	0,184254	0,154123	0,184254
19	7,85	0,197902	0,250445	0,165299	0,209186	0,138009	0,174726	0,138009	0,174726
20	7,77	0,180809	0,243359	0,149569	0,201245	0,123687	0,166421	0,123687	0,166421
	$\bar{V}_1 = 9,1155$	0,165302	5,4560699	0,135336	5,6475562	0,110803	5,797659	0,110803	5,797659
			$g^+ = 0,6088524$ $g^- = 9,6981224$ $(ng^+ - g^-) g^- = 24,040924$ $F^2(k_1) = 1,2382510$	$g^+ = 0,596028$ $g^- = 9,086232$ $(ng^+ - g^-) g^- = 25,753362$ $F^2(k_2) = 1,23851870$	$g^+ = 0,585918$ $g^- = 8,536346$ $(ng^+ - g^-) g^- = 27,162772$ $F^2(k_3) = 1,2374602$				

$$\left\| \lambda_1, \lambda_2 \right\| = \left\| F^2(k_1) \quad F^2(k_2) \quad F^2(k_3) \right\| \times \left\| \begin{array}{ccc} +0,5 & 1 & \\ 0 & -2 & \\ -0,5 & 1 & \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} 0,0003954 & -0,0013262 & \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{ccc} \lambda_1 & \lambda_2 & \end{array} \right\|$$

$k_4 = 0,097$
 $\Delta = 0,01$

[illegible]

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons entrepris l'étude cinétique de la réaction d'ouverture des époxydes par la soude, réaction qui est bien nette sur le plan des mécanismes : il s'agit en effet, d'une substitution Sn_2 directe sur l'époxyde base. Nous avons étudié la série époxyéthane, époxypropane, cis- et trans-époxybutanes, méthyl-2-époxy-1,2-propane, et diméthyl-2,3-époxy-2,3-butane : c'est-à-dire la série d'époxydes aliphatiques dont les carbones oxygénés sont progressivement substitués, depuis primaire primaire jusqu'à tertiaire tertiaire. Nous avons aussi envisagé en série cyclanique à 5 et 6 éléments les époxydes : époxycyclopentane, méthylépoxycyclopentane, époxycyclohexane, et méthylépoxycyclohexane. Les vitesses de réaction ont été suivies aussi bien par dosage de la fonction époxyde que par dilatométrie. La relation linéaire (à force ionique constante) entre la concentration en soude et la constante de vitesse de premier ordre a été confirmée. Les influences structurales telles qu'elles se dégagent d'une comparaison des constantes de vitesse de 2^e ordre sont les mêmes, et interviennent de la même façon que celles qui règlent le comportement des halogénures d'alcoyles dans les réactions Sn_2 (mises en évidence par HUGHES, INGOLD et leurs collaborateurs).

La deuxième partie de notre travail a consisté dans l'étude cinétique des réactions des époxydes en milieu acide, en s'attachant plus particulièrement aux mécanismes de ces réactions. Nous dégageons d'abord les difficultés d'interprétation de ces réactions et nous discutons ensuite les implications cinétiques des divers mécanismes

concevables a priori, en recherchant un critère cinétique pour choisir entre un mécanisme Sn_2Ac et Sn_1Ac . Ce critère nous a été donné par les mesures simultanées de vitesse de chlorhydratation (fixation de Cl^- en milieu acide) et d'hydratation catalysée par H^+ (obtenue par réaction avec l'acide perchlorique). La mesure de la vitesse de chlorhydratation a été effectuée par une méthode potentiométrique mise au point à cette occasion. Les vitesses d'hydratation par l'acide perchlorique ont été faites à basses températures par dilatométrie dans un appareil approprié. Il nous est apparu que le produit le plus susceptible de donner une réaction typiquement monomoléculaire est le diméthyl-2,3-époxy-2,3-butane qui comporte deux carbones tertiaires ; le méthyl-2-époxy-1,2-propane, qui possède un carbone tertiaire et un carbone primaire est également intéressant à prendre en considération. Nous avons donc fixé notre attention sur ces deux composés, et nous pouvons affirmer, d'après nos mesures, que l'ouverture du pont époxydique ne se fait pas par un mécanisme typiquement monomoléculaire, et qu'un nucléophile tel que Cl^- participe dans la formation de l'état de transition.

La troisième partie expose l'ensemble des résultats obtenus pour nos mesures de vitesses de chlorhydratation et d'hydratation acido-catalysées : nous avons étudié la même série que dans l'étude de la réaction basocatalysée, mais il est montré ici combien il est difficile de tirer des conclusions sûres quant aux influences structurales, étant donné la nature complexe de ces réactions. Nous nous sommes donc bornés à donner les constantes de vitesse telles que nous les avons mesurés sans tenter une interprétation qui manquerait actuellement de bases suffisamment sûres. Nous avons pu, cependant, dégager des suggestions sur les valeurs relatives des constantes de couple acide base de certains époxydes ; ceci nous permet de montrer que l'effet de la substitution sur la constante cinétique est dans le même sens que pour une réaction Sn_1 mais que la grandeur de l'effet est plus faible que pour les halogénures d'alcoyles, aussi bien pour les vitesses de chlorhydratation que pour les vitesses d'hydratation. Ceci est bien en accord avec notre conclusion de la deuxième partie que ces réactions ne se font pas par un mécanisme typiquement monomoléculaire, Sn_1 ,

BIBLIOGRAPHIE

- [1] INGOLD (C. K.). — « Structure and Mechanism in Organic Chemistry », Cornell University Press, 1953, p. 341.
- [2] CHITWOOD (H.C.) et FREURE (B.T.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 680 (1946).
- [3] PEYRON (A.). — Thèse Chimie, Montpellier, 1954.
- [4] JULLIEN (J.), MOUSSERON (M.) et PEYRON (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1093.
- [5] LICHTENSTEIN (H. J.) et TWIGG (G. H.). — *Trans. Farad.*, 1948, **44**, 905 ; *C.A.*, 1949, **43**, 4549.
- [6] LEMIEUX (R. U.), KULLNIG (R. K.) et MOIR (R. Y.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2237 (1958).
- [7] STEWART (C. A.) et VAN DER WERF (A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1259-64 (1954).
- [8] VAN DER WERF (C. A.) et FUCHS (R.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1631-4 (1954).
- [9] FELDSSTEIN (A.) et VAN DER WERF (C. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1626 (1954).
- [10] SWAIN (G. C.) et LANGSDORF (W. P.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2813 (1951).
- [11] LONG (F. A.) et PRITCHARD (J. G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2663 (1956).
- [12] LONG (F. A.) et PRITCHARD (J. G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2667, (1956).
- [13] HARVEY (G. J.), RIGGS (N. V.) et STIMSON (V. R.). — *J. Chem. Soc.*, 3267 (1955).
- [14] LONG (F. A.) et PRITCHARD (J. G.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 6008 (1956).
- [15] BREWSTER (J. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4061 (1956).
- [16] BRONSTED (J. N.) et GUGGENHEIM (E. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 2554 (1927).

- [17] BRONSTED (J. N.), KILKPATRICK (M.) et KILKPATRICK (M.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 428 (1929).
 - [18] LONG (F. A.) et PURCHASE (M.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3267 (1950).
 - [19] WEISSBERGER. — « Technique of Organic Chemistry ». Interscience Publishers, Inc., New-York.
 - [20] GUGGENHEIM (E. A.). — *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
 - [21] BELL (R.P.). — « Acid-Base Catalysis ». Clarendon Press, Oxford, 1951.
 - [22] MOELWYN-HUGUES (E. A.). — « Kinetics of Reactions in Solution. » Clarendon Press, Oxford, 1947.
 - [23] BRONSTED (J.N.). — *Chem. Rev.*, **5**, 231 (1928).
 - [24] VAN EULER (A.). — *Z. Physikal. Chem.*, **131**, 107 (1927).
 - [25] JULLIEN (J.) et NATTACHE (A.). — *J. Chim. Phys.*, **56**, 324 (1959).
 - [26] Réf. (1), p. 723.
 - [27] WILSON (C. E.) et LUCAS (H. J.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2396 (1936).
 - [28] DELACRE (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1586, (1908).
 - [29] DOSTROVSKY (I.) et HUGHES (E. D.). — *J. Chem. Soc.*, 157, (1946).
 - [30] DOMMANGET (J.). — Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. N° N. T. 52, S.D.I.T. « L'exploitation des données empiriques », Paris, 1955.
 - [31] DELHOSTE (J.). — Thèse, 3^e cycle (Chimie Organique). Montpellier, Janvier, 1959.
 - [32] BODOT (H.). — Thèse Sciences Physiques. Montpellier, 1957.
-

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
CHAPITRE I. — Hydratation catalysée par l'ion hydroxyle	15
CHAPITRE II. — Réactions en milieu acide	23
A) Mécanismes	23
B) Variations structurales	39
CHAPITRE III. — Précision des mesures et erreurs	45
PARTIE EXPÉRIMENTALE	49
I. — Méthodes analytiques	49
II. — Obtention de produits	63
APPENDICE I	65
APPENDICE II	68
CONCLUSIONS	77
BIBLIOGRAPHIE	79

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Vu et approuvé :
Montpellier, le 12 juin 1959.

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences de Montpellier :*

P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 13 juin 1959.

*Le Recteur
de l'Académie de Montpellier :*

G. RICHARD.

ACHEVÉ D'IMPRIMER
SUR LES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
ET DÉPOSÉ A LA
BIBLIOTHÈQUE NATIONALE
SOUS LE N° 112,
LE 4^e TRIMESTRE 1959.
